

**APLICACIÓN DE TiO_2 MODIFICADO CON POLIOXOMETALATOS EN LA
DEGRADACIÓN DE SOLUCIONES ACUOSAS DE CARBOFURAN BAJO
RADIACIÓN SOLAR SIMULADA, Y EVALUACIÓN DEL POTENCIAL DE
ACOPLE CON UN SISTEMA BIOLÓGICO**

Bryan E. Múnera Castañeda

**Universidad Del Valle
Escuela De Ingeniería De Los Recursos Naturales Y Del Ambiente
Ingeniería Sanitaria Y Ambiental
Santiago De Cali
2015**

**APLICACIÓN DE TiO₂ MODIFICADO CON POLIOXOMETALATOS EN LA
DEGRADACIÓN DE SOLUCIONES ACUOSAS DE CARBOFURAN BAJO
RADIACIÓN SOLAR SIMULADA, Y EVALUACIÓN DEL POTENCIAL DE
ACOPLE CON UN SISTEMA BIOLÓGICO**

Bryan E. Múnera Castañeda

TRABAJO DE GRADO

**Trabajo de Investigación presentado como requisito para optar por el título
de Ingeniero Sanitario y Ambiental**

**Directora
PhD. Janeth Sanabria**

**Co-director
MSc. Héctor Mario Gutiérrez Zapata, Candidato a Doctor**

**Asesor
PhD. Julián Rengifo Herrera**

**Universidad Del Valle
Escuela De Ingeniería De Los Recursos Naturales Y Del Ambiente
Ingeniería Sanitaria Y Ambiental
Santiago De Cali
2015**

NOTA DE ACEPTACIÓN

JANETH SANABRIA G.
Directora

HECTOR MARIO GUTIÉRREZ Z.
Co-Director

Evaluador

Evaluador

Santiago de Cali, Septiembre de 2015

AGRADECIMIENTOS

A Dios, fuerza espiritual que brinda seguridad y motivación.

A mi familia, por su amor, su apoyo incondicional y acompañamiento, aún desde la distancia. Para ellos siempre serán los frutos de mi trabajo.

A Manuela Castañeda y su familia, mi segunda familia, por haberme acogido en su hogar y generar un ambiente cálido para desarrollar mis estudios.

A quienes dirigieron y asesoraron este proyecto, profesores Janeth Sanabria, Héctor Mario Gutiérrez y Julián Rengifo. Gracias por sus valiosas asesorías, su acompañamiento, su disposición y la confianza depositada para culminar a satisfacción este trabajo.

Al Grupo de Investigación en Procesos Avanzados para Tratamientos Biológicos y Químicos – GAOX, por permitirme hacer parte de su labor en la generación de conocimiento.

Al Laboratorio de Microbiología Ambiental y Biotecnología y a quienes hacen parte del grupo Microbiota, por su calor humano, sus aportes y por facilitar un entorno de trabajo adecuado para el desarrollo de todas las actividades que hicieron parte de este trabajo.

A Alejandra Correa, por su apoyo, su motivación, sus aportes, su disposición y su acompañamiento dentro y fuera del laboratorio.

A Dany Acevedo, por su colaboración, su vocación de servicio y sus valiosos aportes para el desarrollo de los experimentos de biotratabilidad.

A John Jairo Alvear, compañero y amigo, por sus consejos, sus aportes y su acompañamiento.

A mis amigos y compañeros de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, quienes siempre fueron testigos del esfuerzo y el desarrollo de este trabajo, gracias.

RESUMEN

Título: “Aplicación de TiO_2 modificado con polioxometalatos en la degradación de soluciones acuosas de Carbofuran bajo radiación solar simulada, y evaluación del potencial de acople con un sistema biológico”

Autor: Bryan E. Múnera Castañeda

Descripción: Se realizaron ensayos de fotodegradación a escala de laboratorio bajo radiación solar simulada del plaguicida Carbofuran (CBF), utilizando catalizadores basados en TiO_2 modificados con ácidos Tungstofosfórico – TPA ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) y Tungstosilícico – TSA ($[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$), los cuales presentan como principal novedad la absorción de luz en el espectro visible. Los ensayos preliminares permitieron evidenciar que el complejo TiO_2 -TPA es más efectivo en la degradación del CBF que el TiO_2 -TSA, pero el Degussa P25 supera la eficiencia de los materiales modificados. Se realizó un diseño experimental utilizando TiO_2 -TPA y Degussa P25, evaluando la concentración del catalizador ($0,25\text{--}1,0\text{ g.L}^{-1}$) y la potencia de irradiación ($300\text{--}400\text{ W.m}^{-2}$) a pH 6, durante 180 minutos de tratamiento. Los resultados mostraron que los niveles máximos ($1,0\text{ g.L}^{-1}$ y 400 W.m^{-2}) de los factores estudiados fueron los que permitieron obtener mayores porcentajes de degradación. Se realizaron ensayos de biotratabilidad con *P. Aeruginosa* y *C. Sporogenes*. Los resultados mostraron que el CBF puede ser asimilado con y sin tratamiento. Los subproductos del tratamiento con TiO_2 -TPA favorecen en mayor medida el crecimiento celular que los subproductos generados con Degussa P25. Los ensayos de biotratabilidad con un sistema anaerobio permitieron evidenciar que el CBF es un tóxico metabólico y que los subproductos del tratamiento fotocatalítico con TiO_2 -TPA pueden ser utilizados como sustrato para la producción de metano.

Palabras clave: *Carbofuran, fotocátalisis con TiO_2 , TiO_2 modificado, tratamiento biológico, plaguicidas.*

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	9
1. JUSTIFICACIÓN.....	11
2. ANTECEDENTES.....	13
3. OBJETIVOS	16
3.1. Objetivo General.....	16
3.2. Objetivos Específicos	16
4. MARCO REFERENCIAL.....	17
4.1. Plaguicidas	17
4.1.1. Carbofuran	18
4.2. Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs).....	19
4.3. Fotocatálisis Heterogénea	20
4.4. Dióxido de Titanio (TiO ₂).....	22
4.5. Polioxometalatos	23
5. MATERIALES Y MÉTODOS.....	25
5.1. Selección del catalizador óptimo.....	25
5.2. Degradación fotocatalítica de Carbofuran: Diseño experimental.....	26
5.2.1. Matriz experimental	26
5.3. Reutilización del catalizador	28
5.4. Biotratabilidad de los subproductos de la fotodegradación del Carbofuran	28
5.4.1. Ensayos de biotratabilidad con microorganismos específicos.....	28
5.4.2. Ensayo de biotratabilidad con un sistema anaerobio	29
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
6.1. Selección de catalizador óptimo	31
6.2. Degradación fotocatalítica de Carbofuran: Diseño experimental	32
6.2.1. Efecto de la concentración de catalizador.....	34
6.2.2. Efecto de la potencia de irradiación	35
6.3. Determinación de los efectos de los parámetros evaluados en la degradación fotocatalítica del Carbofuran.....	36
6.4. Reutilización del catalizador en la degradación de Carbofuran.....	40
6.5. Biotratabilidad de los subproductos de la fotodegradación del Carbofuran	41
6.5.1. Ensayos de biotratabilidad con microorganismos específicos.....	41
6.5.2. Ensayos de biotratabilidad con un sistema anaerobio	48

7. CONCLUSIONES	51
8. RECOMENDACIONES	53
9. BIBLIOGRAFÍA	54
10. ANEXOS	58
Anexo 1. Caracterización de materiales modificados con polioxometalatos	58
Anexo 2. Preparación curva de McFarland	59
Anexo 3. Análisis de Varianza (ANOVA)	61
Anexo 3-A: ANOVA para experimentos de fotodegradación de Carbofuran utilizando TiO ₂ -TPA y Degussa P25	61
Anexo 3-B: ANOVA para comparación de muestras entre concentraciones de 0,25 g.L ⁻¹ y 1,0 g.L ⁻¹	61

Índice de Figuras

Figura 1. Formula estructural del Carbofuran.....	18
Figura 2. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación	21
Figura 3. Fotoexcitación del Dióxido de Titanio	23
Figura 4. Degradación fotocatalítica de Carbofuran. Selección de catalizador óptimo	31
Figura 5. Degradación Fotocatalítica de Carbofuran: Diseño Experimental	33
Figura 6. Fotólisis de Carbofuran a 300 y 400 W.m ⁻²	36
Figura 8. Superficies de Respuesta..	39
Figura 10. Biotratabilidad de los subproductos de la degradación fotocatalítica de Carbofuran con microorganismos específicos.....	42
Figura 11. Cromatograma para tratamiento fotocatalítico: Carbofuran a tiempo 0 de irradiación.	45
Figura 12. Cromatogramas para tratamientos fotocatalíticos de Carbofuran utilizando TiO ₂ -TPA.....	46
Figura 13. Cromatogramas para tratamientos fotocatalíticos de Carbofuran utilizando Degussa P25.	47
Figura 14. Ensayo de respirometría anaerobia	48
Figura 16. Caracterización por espectroscopía Raman.....	59
Figura 17. Caracterización XRD	59

Índice de Tablas

Tabla 1. Clasificación de los plaguicidas según la familia química	18
Tabla 2. Clasificación de los PAOs	20
Tabla 3. Variables del diseño experimental.....	27
Tabla 4. Matriz experimental.....	27
Tabla 5. Controles utilizados en los experimentos	28
Tabla 6. Matriz experimental para análisis de actividad metanogénica y toxicidad	29
Tabla 7. Selección de catalizador óptimo en la degradación fotocatalítica de Carbofuran	31
Tabla 8. Experimentos con TiO ₂ -TPA	32
Tabla 9. Experimentos con Degussa-P25	33
Tabla 10. Réplicas de ensayos de fotodegradación de Carbofuran con TiO ₂ -TPA a 0,25 g.L ⁻¹ y 1 g.L ⁻¹	39
Tabla 11. Preparación de curva de McFarland.....	60
Tabla 12. ANOVA para experimentos con TiO ₂ -TPA (180 minutos de tratamiento)	61
Tabla 13. ANOVA para experimentos con Degussa P25 (90 minutos de tratamiento)	61
Tabla 14. Resumen estadístico para la comparación de muestras	61
Tabla 15. Comparación de Desviaciones Estándar para 0,25 g.L ⁻¹ y 1 g.L ⁻¹ de TiO ₂ -TPA	62
Tabla 16. Análisis estadístico de comparación de muestras: Comparación de Desviaciones Estándar	62
Tabla 17. Análisis estadístico de comparación de muestras: Comparación de Medias	63

INTRODUCCIÓN

Un 90% del mundo depende para su abastecimiento de alimentos de tan sólo 15 tipos de cultivos vegetales y siete especies de animales. A pesar de todos los esfuerzos realizados, las plagas destruyen anualmente cerca del 35% de las cosechas en todo el mundo. Incluso una vez recogidas las cosechas, los insectos, los microorganismos, los roedores y las aves infligen una pérdida adicional de entre un 10 y un 20%, con lo que las pérdidas oscilan entre un 40 y un 50% (Badii & Landeros, 2007).

En ese sentido, la estrategia para el control de plagas y la optimización del rendimiento de las tierras de uso agrícola se ha basado en el desarrollo y aplicación de plaguicidas para combatir una gran variedad de plagas insectívoras y herbáceas que, de lo contrario, disminuirían el volumen y calidad de la producción alimentaria (FAO, 1997). Ello convierte a la agricultura, en una de las pocas actividades donde se descargan deliberadamente en el medio ambiente productos químicos para acabar con algunas formas de vida.

Según los informes de la Organización de las Naciones Unidas, se estima que de todos los plaguicidas usados en la agricultura, menos de 1% alcanza los cultivos, el resto termina contaminando la tierra, aire y, principalmente, el agua (González, 2012).

Un problema derivado del uso indiscriminado de plaguicidas es el vertimiento sin tratamiento previo de efluentes agroindustriales con residuos provenientes del lavado de contenedores, de los equipos de fumigación y de los recipientes de presentación comercial de los plaguicidas. Estos residuos presentan altas cargas contaminantes, llegándose a registrar valores de hasta 340 mg O₂ /L de DQO (Pinillos & Pinto, 2007).

Los pesticidas ingresan a las aguas naturales directamente durante su aplicación, a través de la escorrentía e infiltración de los suelos agrícolas, de los efluentes industriales, por medio del polvo y del agua lluvia (Arroyave, et al., 2007). Debido a sus características químicas, estos compuestos resisten en grado variable la

degradación fotoquímica, química y bioquímica, por lo que su vida media en el ambiente puede ser elevada.

El problema no reside sólo en el deterioro del ecosistema terrestre o acuático, sino en las consecuencias que se derivan por la concentración cada vez más elevada que se va produciendo a lo largo de la cadena alimenticia con efectos nocivos graves en los niveles tróficos superiores. La incorporación de estas sustancias a fuentes de agua superficial y subterránea desencadena riesgos potenciales en la salud pública, por ende, el acceso al agua para consumo humano se limita y se hace necesario el desarrollo de tecnologías económicas y eficientes no sólo en la desinfección microbiológica, sino también en el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos y en particular con plaguicidas.

El objetivo de este proyecto fue estudiar la degradación fotocatalítica del Carbofuran, un plaguicida ampliamente utilizado en la región del Valle del Cauca, a través de procesos fotocatalíticos heterogéneos sobre TiO_2 modificado con polioxometalatos (los cuales presentan como principal novedad, la absorción de luz visible), usando radiación solar simulada. Además, fue determinado el potencial de acoplar estos sistemas fotoquímicos con procesos biológicos de depuración, evaluando la inhibición que pudieran tener los efluentes previamente tratados fotoquímicamente sobre el metabolismo de sistemas aerobios y anaerobios.

1. JUSTIFICACIÓN

Entre las más de 70.000 sustancias químicas que se encuentran en el mercado desde 1940, los plaguicidas sintéticos han venido ocupando un lugar importante y se han convertido en la principal estrategia para el control de plagas.

El modelo de desarrollo agrícola se sustenta principalmente en el uso de agroquímicos, los cuales, la mayoría de las veces, son usados sin la necesaria investigación técnica, desconociendo así la multiplicidad de las características regionales como son la variedad del clima, la diversidad de las especies y la heterogeneidad de las culturas (Varona, et al., 2007). Esto implica el uso indiscriminado de estas sustancias y su dispersión deliberada hacia los diferentes estratos del ambiente.

Se estima que actualmente, más de 50 millones de personas de América Latina y el Caribe no tienen acceso a agua segura. La situación se agrava en regiones agroganaderas, donde se usan plaguicidas y fertilizantes químicos de alta, media y baja toxicidad (Párraga & Espinel, 2010). El tratamiento de agua para consumo humano está comúnmente basado en procesos mecánicos, físicos, químicos y biológicos, pero estos procesos no son efectivos en la degradación de los compuestos recalcitrantes como los plaguicidas, considerando que habitualmente no son biodegradables (González, 2012) y son requeridos procesos de adsorción con carbón activado y oxidación con ozono (Párraga & Espinel, 2010).

La necesidad de tratamientos químicos avanzados y de alto costo para el tratamiento de aguas residuales con alto contenido de plaguicidas, así como el conocimiento incipiente de la dinámica y el impacto de los plaguicidas sobre la biota y seres humanos (Narváez, et al., 2012), se reflejan en la poca o nula existencia de tecnologías de tratamiento de aguas contaminadas con este tipo de sustancias. Recientemente se ha venido desarrollando un interés particular por los procesos avanzados de oxidación (PAOs) como alternativa de tratamiento para aguas contaminadas con plaguicidas.

Los PAOs pueden definirse como procesos que implican la formación de radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) altamente reactivos, ya que presentan un elevado potencial de oxidación ($E^\circ = 2.8 \text{ V}$), característica que los hace de gran efectividad para el proceso de oxidación de compuestos orgánicos (Garcés, et al., 2012).

Así mismo, los PAOs son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores (Párraga & Espinel, 2010).

Entre los PAOs utilizados para el tratamiento de aguas contaminadas con pesticidas, la fotocatalisis heterogénea con Dióxido de Titanio (TiO_2) ha recibido especial atención (Fenoll, et al., 2013). A pesar de ello, se debe resaltar una desventaja y es que su eficiencia bajo la luz natural se ve limitada a la actividad de la radiación UV, la cual representa sólo un $\sim 4\%$ de la energía total incidente sobre la superficie de la tierra (Rengifo, et al., 2011). De allí que muchas investigaciones recientes se hayan enfocado en mejorar la absorción de luz visible para aumentar la actividad fotocatalítica del TiO_2 .

Bajo este contexto, el alcance de esta investigación considera la experimentación con diferentes materiales a base de TiO_2 modificado que ya han sido sintetizados, con el fin de optimizar los procesos fotocatalíticos en la descomposición de dos plaguicidas de interés particular por su amplio uso en la agricultura, el Carbofuran. Se espera que el uso de catalizadores modificados reduzca los tiempos de irradiación y los costos implicados, debido al aumento de la actividad fotocatalítica bajo luz natural, y que los efluentes sean factibles de tratar a través de sistemas biológicos, los cuáles son mucho más económicos y presentan un nivel de complejidad menor en cuanto a la operación.

Esta propuesta pretende, a través de un trabajo exploratorio, contribuir a la concepción futura de nuevas alternativas tecnológicas que se consoliden como soluciones adecuadas para el tratamiento de aguas contaminadas con plaguicidas y particularmente los efluentes agroindustriales que son vertidos a fuentes naturales

sin tratamientos previos, contribuyendo así a la disminución de los efectos perjudiciales sobre el ambiente y la salud pública.

2. ANTECEDENTES

Un factor decisivo de la Revolución Verde ha sido el desarrollo y aplicación de plaguicidas para combatir una gran variedad de plagas insectívoras y herbáceas que, de lo contrario, disminuirían el volumen y calidad de la producción alimentaria (FAO, 1997). Desde entonces el uso indiscriminado de estas sustancias, asociado a los efectos negativos sobre el ambiente y la salud humana, ha incentivado diferentes enfoques sobre el estudio de su dinámica en el ambiente.

Un gran número de publicaciones consideran que los procesos de degradación son determinantes en la persistencia y toxicidad de los plaguicidas en la fase ambiental, por lo que el conocimiento de las variables fisicoquímicas que determinan dichos procesos ha sido de gran utilidad, siendo aplicado en el tratamiento de aguas residuales y en la eliminación de plaguicidas durante los procesos de potabilización, y disminución de la exposición crónica a estas sustancias (Narváez, et al., 2012).

La forma tradicional de abordar el problema ha sido a través de procesos convencionales que involucran la remoción de los contaminantes orgánicos utilizando adsorción con carbón activado, extracción con solventes y oxidación química (Naeem & Ouyang, 2013). Los primeros no logran destruir o modificar el contaminante, sólo lo transfieren de una fase a otra. Por otro lado, la oxidación química puede generar subproductos de reacción que pueden ser incluso más peligrosos que los contaminantes iniciales, además la adición de oxidantes químicos o sus subproductos pueden generar también contaminación. Estas razones, así como los altos costos asociados a estos procesos, han estimulado el interés en el uso de metodologías más económicas.

Los PAOs empezaron a emerger a raíz de ello como alternativas eficientes para la transformación de los contaminantes. En 1990, Peliezzetti et al. ilustraron el uso de semiconductores, como el TiO_2 , para la mineralización completa de compuestos

orgánicos como los plaguicidas, y su posible aplicación en sistemas de tratamiento, tanto de agua residual como para agua potable.

Por otro lado, los tratamientos biológicos fueron impulsados debido a que son sistemas económicos y relativamente más fáciles de operar. Sin embargo, estos métodos son susceptibles a compuestos tóxicos que pueden inactivar los microorganismos. El enfoque cambió entonces hacia el pretratamiento de los compuestos tóxicos a través de las diferentes tecnologías de oxidación para producir intermediarios que pudieran ser más fácilmente biodegradables (Chiron, et al., 2000).

A pesar de ello, pocas investigaciones se han desarrollado en torno al acople de sistemas fotocatalíticos con tratamientos biológicos. Es de resaltar que la mayor cantidad de trabajos se enfocan en el uso del Foto-Fenton como tratamiento fotocatalítico. Cabe destacar el trabajo realizado por Zapata, et al. (2010) con sistemas acoplados a escala real, utilizando foto-fenton en presencia de luz solar y un sistema de lodos activados en discontinuo para el tratamiento de efluentes industriales contaminados con plaguicidas.

Casas López, et al. (2010) obtuvieron eficiencias de remoción de carbono orgánico superiores al 95% acoplando sistemas basados en foto-fenton en presencia de luz solar y reactores de biomembranas, para el tratamiento de efluentes agroindustriales con COD de hasta 200 mg/L. Estos trabajos soportan la viabilidad del acople de ambos sistemas.

En lo que respecta a la fotocatálisis heterogénea, Vercher, et al. (2006) demostraron, a través de mediciones respirométricas, el potencial de acoplamiento de un sistema biológico con un pretratamiento fotocatalítico basado en TiO_2 en presencia de luz solar en el tratamiento de aguas contaminadas con plaguicidas comerciales.

Por su parte, Oller et al. (2007) realizaron experimentos acoplando tratamientos fotocatalíticos basados en TiO_2 y foto-Fenton con un reactor de biomasa inmovilizada. Los resultados mostraron que el tiempo de irradiación necesario para

la mineralización completa de los plaguicidas fue menor en el pretratamiento con foto-Fenton, pero ambos fueron acoplados satisfactoriamente con el sistema biológico.

En cuanto al uso de catalizadores modificados para mejorar la absorción de luz visible y optimizar los procesos de fotodegradación de compuestos orgánicos y particularmente los plaguicidas, se han venido desarrollando diferentes investigaciones privilegiando el enfoque del dopamiento del TiO_2 (Barbosa & Castro, 2012) con otros elementos como Nitrógeno, Azufre, Cobre y Polioxometalatos (Feng, et al., 2013; Chen, et al., 2011; Thomas, et al., 2011). Con referencia a estos últimos, se destaca el trabajo realizado por Rengifo, et al. (2011) quienes sintetizaron catalizadores a base de TiO_2 dopado con Ácido Tungstofosfórico (TPA por sus siglas en inglés) para la degradación de colorantes en fase acuosa y bajo irradiación de luz UV-A y luz azul, alcanzando el 100% de blanqueamiento en 60 minutos.

A pesar de los avances en torno al aprovechamiento del espectro visible, no se han desarrollado trabajos experimentales que evalúen la compatibilidad de pretratamientos fotocatalíticos a base de TiO_2 modificado y su acople con sistemas biológicos para la degradación de plaguicidas en fase acuosa.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo General

Estudiar el potencial de acoplamiento de un tratamiento fotocatalítico utilizando materiales a base de TiO_2 modificados con polioxometalatos, con un sistema biológico para la degradación de Carbofuran bajo condiciones de radiación solar simulada y en agua destilada.

3.2. Objetivos Específicos

- Determinar la eficiencia de los catalizadores híbridos de TiO_2 -polioxometalato en la degradación del Carbofuran bajo condiciones de radiación solar simulada y en agua destilada.
- Evaluar diferentes condiciones de potencia de irradiación y concentración de catalizador y determinar su efecto en la fotodegradación del Carbofuran.
- Evaluar el efecto de la reutilización del catalizador.
- Determinar el potencial de biotratabilidad de los subproductos de la descomposición fotocatalítica del Carbofuran.

4. MARCO REFERENCIAL

4.1. Plaguicidas

Según el Código Internacional de Conducta para la Distribución y Utilización de Plaguicidas (FAO, 1990), los plaguicidas son «cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga, incluyendo los vectores de enfermedades humanas o de los animales, las especies no deseadas de plantas o animales que causan perjuicio o que interfieren de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera y productos de madera o alimentos para animales, o que pueden administrarse a los animales para combatir insectos, arácnidos u otras plagas en o sobre sus cuerpos. El término incluye las sustancias destinadas a utilizarse como reguladoras del crecimiento de las plantas, defoliantes, desecantes, agentes para reducir la densidad de fruta o agentes para evitar la caída prematura de la fruta, y las sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de la cosecha para proteger el producto contra la deterioración durante el almacenamiento y transporte» (FAO, 1996). En la agricultura, se utilizan herbicidas, insecticidas, fungicidas y rodenticidas.

Las sustancias químicas que se usan como plaguicidas cubren una amplia gama de compuestos. Entre los plaguicidas más comúnmente utilizados se encuentran los organoclorados, los organofosforados, los carbamatos y los piretroides (Niño, 2010).

Los plaguicidas son compuestos químicos utilizados intensivamente en todo el planeta, lo que resulta en una exposición continua de la población a partir de diferentes fuentes tales como alimentos, agua y suelo. Los efectos tóxicos de los plaguicidas sobre la población humana han sido motivo de preocupación por muchos años, sin embargo, los mecanismos de toxicidad de la mayoría de los plaguicidas son poco comprendidos a la fecha, existen diversos tipos de plaguicidas y cada uno de ellos posee un mecanismo de acción distinto.

La clasificación de los plaguicidas según la familia a la cual pertenecen es la siguiente (Niño, 2010):

Tabla 1. Clasificación de los plaguicidas según la familia química	
Familia Química	Ejemplos
Organoclorados	DDT, aldrín, endosulfán, endrín
Organofosforados	Bromophos, diclorvos, malatión
Carbamatos	Carbaryl, carbofuran, methomyl, propoxur
Tiocarbamatos	Ditiocarbamato, mancozeb, maneb
Piretroides	Cypermethrin, fenvalerato, permethrin
Derivados bipyridilos	Clomequat, diquat, paraquat
Derivados del ácido fenoxiacético	Dicloroprop, picloram, silvex
Derivados cloronitrofenólicos	DNOC, dinoterb, dinocap Atrazine,
Derivados de triazinas	ametryn, desmetryn, simazine
Compuestos orgánicos de estaño	Cyhexatin, dowco, plictrán
Compuestos inorgánicos	Arsénico pentóxido, obpa, fosfito de magnesio, cloruro de mercurio, arsenato de plomo, bromuro de metilo, antimonio, mercurio, selenio, talio y fósforo blanco
Compuestos de origen botánico	Rotenona, nicotina, aceite de canola

4.1.1. Carbofuran

El 2,3-dihidro-2,2-dimetilbenzofuran-7-il metilcarbamato, carbofurano o carbofurán, es un plaguicida sistémico utilizado como insecticida, acaricida y nematocida de amplio espectro, que pertenece al grupo químico de los carbamatos (N-methyl). Conjuntamente con los insecticidas organofosforados, los compuestos piretroides y otros carbamatos, el carbofuran integra un grupo sustituto de insecticidas persistentes como el DDT, clordano y heptacloro (RAP-AL, 2008).

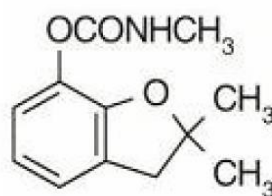


Figura 1. Formula estructural del Carbofuran

El Carbofuran es el compuesto activo en diferentes plaguicidas comerciales usados en cultivos de soya, arroz, caña de azúcar, tabaco, maíz, papas y hortalizas (Hernández-Shek, et al., 2012).

A temperatura ambiente el Carbofuran es un sólido cristalino, de color blanco o gris, en forma de gránulos (similar a la arena). Es inodoro o con ligero olor fenólico, y una solubilidad en el agua que llega a 700 mg/L a 25°C. Si bien es muy poco soluble en los solventes convencionales utilizados en las formulaciones de uso agrícola, presenta solubilidades elevadas en diversos solventes orgánicos (RAP-AL, 2008). Una vez que el carbofuran es aplicado al suelo presenta una baja constante de adsorción y moderada vida media (1 a 8 semanas) lo que trae como consecuencia su lavado hacia las napas, según el tipo de suelo (Cogger, et al., 1998; Citados por Castillo, et al., 2007).

Según el ICA (2010), solo en el año 2010 en Colombia se registró una producción total de 487,888 Ton de insecticidas cuyo ingrediente activo principal era Carbofuran. Las ventas de estos productos alcanzaron las 291,176 Ton.

4.2. Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) se basan principalmente en la generación química o fotoquímica de formas reactivas de oxígeno (FROs) como el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), el radical anión superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$), el oxígeno singulete ($^1\text{O}_2$) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), los cuales pueden participar en procesos oxidativos para degradar los contaminantes en fase acuosa. Las FROs pueden ser generadas por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía.

En la Tabla 2 se puede observar un listado de los PAOs, clasificadas en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos (Domènech, et al., 2001).

Tabla 2. Clasificación de los PAOs (Domènech, et al., 2001).

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-) • Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) • Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados • Oxidación electroquímica • Radiólisis y y tratamiento con haces de • electrones • Plasma no térmico • Descarga electrohidráulica – Ultrasonido • Oxidación en agua sub/y supercrítica 	<ul style="list-style-type: none"> • Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV) • UV/peróxido de hidrógeno • UV/O_3 • Foto-Fenton y relacionadas • Fotocatálisis heterogénea • Procesos Fotodinámicos

Las tecnologías avanzadas de oxidación (TAOs) son especialmente útiles como pre-tratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores (Domènech, et al., 2001).

4.3. Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatálisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre sólido excitado y la solución, tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.

Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

El primero corresponde al caso más general y más utilizado. En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (Ver procesos c y d, *Figura 2*). Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (Ver procesos a y b, respectivamente, *Figura 2*). El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A (por ejemplo, O_2 y materia orgánica) (*Figura 2*) (Domènech, et al., 2001).

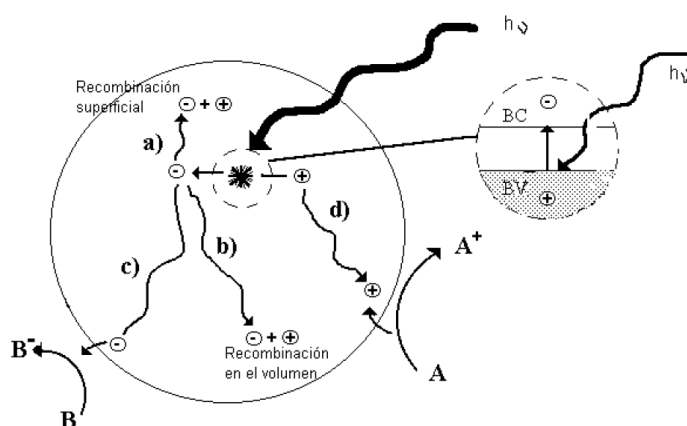


Figura 2. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación (Yates Jr., 2009)

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como, por ejemplo, TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , etc. Estos materiales son económicamente asequibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Además, la mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310 \text{ nm}$), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar. Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y,

particularmente, el TiO_2 , el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A) (Domènech, et al., 2001).

4.4. Dióxido de Titanio (TiO_2)

El TiO_2 fue el primer semiconductor utilizado en la conversión de energía solar. Posee características que motivan su elección: su eficiencia fotocatalítica, su economía, su inocuidad y su resistencia a la corrosión (Moreno Hernández & Rincón Pinzón, 2005).

En la naturaleza el titanio es muy abundante, sin embargo no se encuentra en estado puro sino en forma de óxidos, como por ejemplo el dióxido de titanio (TiO_2) y la ilmenita ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$). Dentro del dióxido de titanio se conocen tres modificaciones cristalinas: rutilo, anatasa y brookita. Las tres se encuentran en la naturaleza, siendo el rutilo la más común. En el rutilo, el titanio está coordinado en forma octaédrica, mientras que en la anatasa y la brookita los átomos de titanio se organizan con octaedros muy distorsionados de átomos de oxígeno alrededor, dos de ellos relativamente cerca (Cárdenas Ramírez, 2012). Estudios en el área de la fotocatalisis muestran una mejor actividad fotocatalítica para la anatasa frente al rutilo (Moreno Hernández & Rincón Pinzón, 2005).

El TiO_2 dependiendo de su estructura cristalina (anatasa o rutilo) puede ser excitado por longitudes de onda iguales o menores a 400 nm para la anatasa y 410 nm para el rutilo, ya que sus Ebg son respectivamente 3.0 y 3.2 eV.

Esto quiere decir que fotones de luz ultravioleta son los únicos capaces de excitar este material. Una vez un fotón de luz UV llega a la superficie del TiO_2 transfiere la energía suficiente para promover un electrón desde la Banda de Valencia (BV) hasta la Banda de conducción (BC) produciendo un par electrón/hueco (Herrmann, 1999; Thompson & Yates Jr., 2006).

Estos portadores de carga (e^-/h^+) pueden migrar hacia la superficie del semiconductor. Si tanto el electrón como el hueco no encuentran un donador o aceptor de electrones apropiado, este electrón excitado y presente en la BC se relajará regresando a la BV y disipando el exceso de energía transmitido en forma de calor (Figura 3).

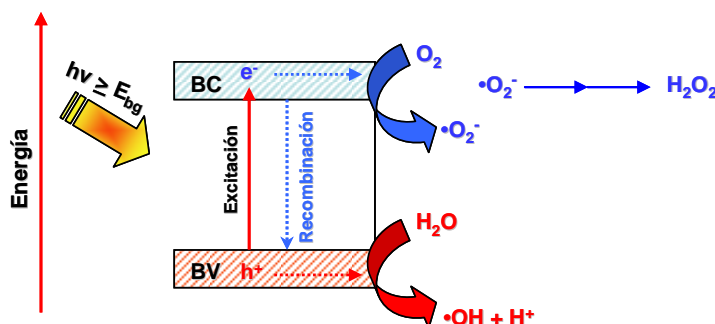


Figura 3. Fotoexcitación del Dióxido de Titanio

4.5. Polioxometalatos

Los polioxometalatos (POM) constituyen una amplia categoría de clústeres metal-oxígeno-aniones, formados principalmente por la condensación de tungstatos y/o molibdatos con o sin la participación de variedad de otros elementos (Kornali, et al., 2007).

La química de los polioxometalatos es de gran interés en diferentes áreas tales como catálisis, química inorgánica supramolecular, en reacciones de transferencia de electrones así como en la química biológica. Complejos de polioxomolibdatos con ligandos dadores de oxígeno han tenido una gran importancia como modelos por intermedios de superficie dador en catálisis heterogénea empleando óxidos de molibdeno (Lorenzo Luis, 1998).

Los polioxometalatos obtenidos a partir de heteropolícompuestos con estructura tipo Keggin tales como $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ y $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ y los sintetizados mediante la incorporación de metales de transición en las fases lacunares derivadas de ellos, han recibido una creciente atención como catalizadores y fotosensibilizadores en diversas reacciones (Pope, 1983). La posibilidad de fotoinducir la múltiple

transferencia de electrones sin que experimenten cambios en su estructura primaria, los torna sumamente atractivos para su uso en la oxidación de diferentes sustratos orgánicos (Papaconstantinou, 1989). Diversos POM han sido empleados satisfactoriamente en la degradación de clorofenoles (Mylonas & Papaconstantinou, 1994), fenoles, cresoles (Mylonas, et al., 1996) y compuestos organoclorados en soluciones acuosas (Hu, et al., 2000) pero son difíciles de reciclar. Adicionalmente, la superficie específica de los mismos es baja (menor a $10 \text{ m}^2/\text{g}$) lo que conduce a la existencia de pocos sitios activos sobre la superficie de los mismos. La inmovilización de los POM en sólidos de alta superficie específica permite obtener catalizadores híbridos fáciles de recuperar y reutilizar (Okuhara, et al., 1994; Lee, et al., 1992; Izumi, et al., 1995). Se encontró que la presencia de distintos POM adsorbidos polvos comerciales de TiO_2 comercial, permite obtener un sistema más activo para la degradación de 1, 2-diclorobenceno (Ozer & Ferry, 2001).

5. MATERIALES Y MÉTODOS

5.1. Selección del catalizador con mejor desempeño

Los materiales que fueron utilizados como catalizadores en los experimentos de fotodegradación del Carbofuran fueron provistos por el Doctor Julián Rengifo Herrera (Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA), La Plata, Argentina.).

El inventario de catalizadores híbridos comprendió dos materiales sintetizados a base de TiO_2 conteniendo polioxometalatos con estructura tipo Keggin, con ácidos tungstofosfórico ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) y tungstosilícico ($[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$) respectivamente, ambos calcinados a 500 °C. La caracterización de estos materiales se muestra en el Anexo 1.

El plaguicida utilizado fue Carbofuran grado estándar analítico, provisto por Sigma-Aldrich®, de la línea PESTANAL®.

Se efectuaron ensayos preliminares para evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales, determinando con cuál de ellos sería posible alcanzar el mayor porcentaje de degradación del plaguicida bajo condiciones específicas de pH, potencia de irradiación y concentración de catalizador, como sigue:

- pH: 6 unidades. Las condiciones de pH están relacionadas con el punto de carga cero de los catalizadores, además valores similares han sido reportados por trabajos anteriores con catalizadores basados en TiO_2 (Affam, A.C. et al., 2013; Fenoll, J. et al., 2013; Fadaei, A. et al., 2013; López-Vásquez, A.F. et al., 2011)
- Potencia de irradiación: 300 W/m². Con el objetivo de simular la radiación solar aproximada de un día soleado
- Concentración de catalizador: 1 g.L⁻¹.

Los ensayos preliminares se llevaron a cabo utilizando reactores discontinuos de vidrio Pyrex® de volumen máximo 80 ml y con agitación constante para garantizar

la transferencia de oxígeno y mantener los catalizadores en suspensión. Como sistema de iluminación se empleó un simulador solar HANAU Suntest, con lámpara de Xenón y una potencia de irradiación máxima de 500 W.m^{-2} .

Previo a los ensayos, cada solución de prueba fue sometida a agitación magnética a 250 RPM en ausencia de luz durante un periodo de quince (15) minutos. Posteriormente se hizo incidir la radiación y se tomaron alícuotas en intervalos de tiempo específicos para posterior análisis. Los criterios de selección para el catalizador que fue utilizado en el diseño experimental fueron el porcentaje de degradación del plaguicida y el tiempo de irradiación.

El seguimiento de la degradación primaria del Carbofuran se realizó mediante análisis de Cromatografía Líquida de Alto Desempeño (HPLC), utilizando un equipo Shimadzu Prominence con una columna C-18 (4,6 mm diámetro interno, 5μ , 250 mm, Nucleosil 100-5), detector UV – Vis con detección en doble longitud de onda y flujo isocrático. La fase móvil para la cuantificación del Carbofuran fue acetonitrilo-agua (45:55) con una lectura a una longitud de onda de 220 nm (Falah, 2009).

Se evaluó también la naturaleza de los productos de degradación obtenidos luego del tratamiento fotocatalítico a diferentes tiempos de degradación. Esto se llevó a cabo a través del estudio de los cromatogramas obtenidos.

5.2. Degradación fotocatalítica de Carbofuran: Diseño experimental

Esta etapa contempla los ensayos que constituyeron el diseño experimental utilizando el catalizador seleccionado en la etapa anterior y el Degussa P25 como control.

5.2.1. Matriz experimental

Se construyó un diseño experimental factorial en dos niveles con réplica ($2^2= 4$ experimentos), evaluando las variables independientes concentración del catalizador y potencia de irradiación.

La Tabla 3 muestra los valores del diseño experimental y la Tabla 4 la configuración de los experimentos y el orden aleatorio en que fueron desarrollados.

Tabla 3. Variables del diseño experimental

Código	Factor	Niveles	
		Bajo (-)	Alto (+)
A	[Catalizador](g.L-1)	0,25	1
B	Potencia Irradiación (W.m-2)	300	400

Tabla 4. Matriz experimental

Factor		Combinación de tratamientos	
A	B		
Bloque 1			
-	-	0,25	300
+	-	1	300
-	+	0,25	400
+	+	1	400
Bloque 2			
-	-	0,25	300
+	-	1	300
-	+	0,25	400
+	+	1	400

Lo anterior implica que todos los ensayos fueron realizados a la misma temperatura y pH (Según sea el caso).

Las condiciones de los ensayos fueron iguales a los de la etapa anterior con excepción de los Intervalos de muestreo. Cada solución de prueba fue sometida a agitación magnética en ausencia de luz durante un periodo de quince (15) minutos para garantizar el equilibrio adsorción-desorción entre la superficie de los catalizadores y el Carbofuran. Posteriormente se hizo incidir la radiación y se tomaron alícuotas en intervalos específicos de tiempo (30, 60, 90, 120, 150 y 180 minutos). Cada muestra fue filtrada inmediatamente a través de un filtro de fibra de vidrio de 0,45 μm para posterior análisis a través de HPLC.

Todos los ensayos tuvieron tres controles, como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Controles utilizados en los experimentos	
Control	Descripción
<i>Plaguicida + Degussa P25</i>	Este control permitió evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales modificados respecto al estándar utilizado convencionalmente (Degussa P25).
<i>Plaguicida + Luz</i>	Este control permitió evaluar la fotólisis del plaguicida, es decir, la degradación del mismo en ausencia de catalizador.
<i>Plaguicida + TiO₂ modificado, en ausencia de luz</i>	Este control fue evaluado bajo agitación constante y en ausencia de luz. Su objetivo fue determinar si el plaguicida se adsorbe sobre la superficie del material.

5.3. Reutilización del catalizador

Se evaluó la posibilidad de reuso del catalizador luego del proceso fotoquímico. Para tal fin, los materiales fueron recuperados por centrifugación, fueron lavados con agua destilada y sometidos a una temperatura de 60°C para el secado. La actividad fotocatalítica del catalizador fue evaluada de nuevo en la degradación del Carbofuran hasta el cuarto ciclo.

5.4. Biotratibilidad de los subproductos de la fotodegradación del Carbofuran

5.4.1. Ensayos de biotratibilidad con microorganismos específicos

Para determinar la biotratibilidad del Carbofuran y de sus subproductos de degradación, se realizó un ensayo de fotodegradación (Bajo condiciones de 0,25 g.L⁻¹ de catalizador y 300 W.m⁻² de potencia de irradiación), tomando muestras de 1 mL en intervalos específicos de tiempo (30, 90 y 180 minutos). Estas muestras fueron filtradas e incorporadas a tubos de ensayo con 9 mL de medio mineral, preparado según lo descrito por Castellanos, et al. (2004). Se realizaron cultivos celulares en cada tubo de ensayo, utilizando como inóculos cepas certificadas de *Pseudomona Aeruginosa* (ATCC 9027) y *Clostridium Sporogenes* (ATCC 19404). 100 µL de cada inóculo fueron adicionados a cada tubo.

Como controles se inocularon tubos adicionales preparados con medio mineral, variando las fuentes de carbono y/o nitrógeno entre Carbofuran sin tratamiento y Peptona bacteriológica, de forma que pudiera evidenciarse la capacidad del medio de cultivo para hacer el aporte de nutrientes a las células.

El potencial de biotratabilidad fue expresado en términos del crecimiento celular. Para determinar el crecimiento, se realizó una curva de densidad óptica con base en la escala de McFarland, obteniendo así a través de espectrofotometría una aproximación de la población celular. La curva de patrones en escala de McFarland se realizó como muestra el Anexo 2. El seguimiento de la absorbancia se llevó a cabo usando un fotómetro Clormic provisto por J.P. Selecta a una longitud de onda de 620 nm. Las mediciones se realizaron al cabo de periodos de incubación de 24 horas para los tubos inoculados con *Pseudomona Aeruginosa*, y 48 horas para los inoculados con *Clostridium Sporogenes*.

5.4.2. Ensayo de biotratabilidad con un sistema anaerobio

Como prueba complementaria y para determinar el grado de biodegradabilidad de los efluentes y del Carbofuran, se realizó una prueba de respirometría anaerobia. Se utilizaron botellas serológicas como reactores, preparadas de la siguiente manera:

Descripción	Composición (mL)				
	Inóculo	Medio	Sustrato	Efluente	Carbofuran
Control Actividad Metanogénica Residual	3	17	-	-	-
Degradación de Efluente tratado	3	15	-	2	-
Control Degradación Efluente Tratado	3	13	2	2	-
Control de Actividad Metanogénica Específica	3	15	2	-	-
Degradación de Carbofurán	3	15	-	-	2
Control de Degradación de Carbofurán	3	13	2	-	2

La preparación del medio pre-reducido y del sustrato, así como la de las botellas, se realizó como describen Balch et al. (1979). Como inóculo se utilizó una muestra de lodo tomada del sedimento de un sistema de tratamiento de aguas residuales industriales compuesto por lagunas anaerobias. Como variable de respuesta sobre la biodegradabilidad del efluente tratado y del Carbofuran se definió la producción de metano.

Las botellas fueron incubadas a una temperatura de $37 \pm 2^{\circ}\text{C}$ para optimizar la digestión de los compuestos. El seguimiento de la producción de metano se realizó durante 30 días, siendo las mediciones realizadas por espacio de 2 a 3 días, según el aumento de la producción, a través de cromatografía de gases. El equipo utilizado para el seguimiento de la producción de metano fue un Cromatógrafo de Gases Shimadzu GC-14 con detector FID y columna semicapilar AT-1 (30 m) bajo condiciones de operación de 50°C , 60°C en el inyector y 240°C en el detector.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Selección de catalizador óptimo

Se realizaron ensayos preliminares para determinar la eficiencia de los materiales y hacer la selección del catalizador que sería utilizado en el diseño experimental. De igual manera, se obtuvo una primera impresión sobre la actividad fotocatalítica de los catalizadores modificados respecto al estándar comercial. Los resultados se muestran en la Tabla 7 y la Figura 4.

Tabla 7. Selección de catalizador óptimo en la degradación fotocatalítica de Carbofuran

Catalizador	P25	TiO ₂ -TPA	TiO ₂ -TSA
Tiempo de irradiación (min)	Concentración (ppm)		
0	11,87	11,87	11,87
10	7,60	9,06	9,31
15	7,46	7,69	8,13
30	4,77	7,45	7,39
45	3,53	6,29	6,79
60	2,87	5,42	5,95
90	1,30	4,93	5,48
120	0,54	4,76	4,79
150	0,53	4,27	4,74
180	0,45	3,08	3,54

Condiciones: [Catalizador]= 1g.L^{-1} . Potencia de Irradiación = 300 W.m^{-2} . Concentración inicial de Carbofuran: 11,87 ppm

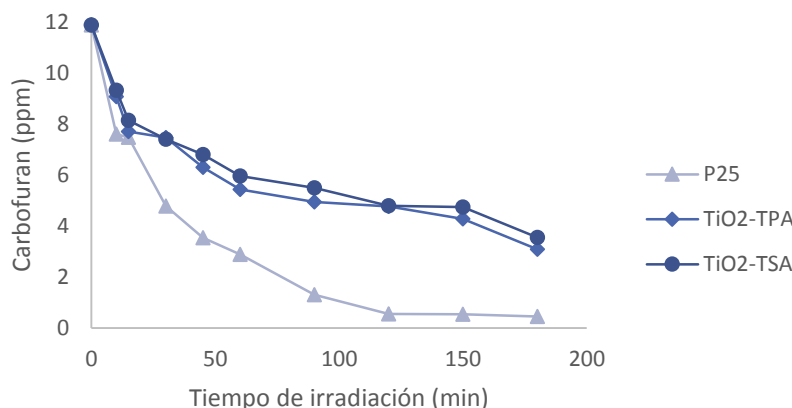


Figura 4. Degradación fotocatalítica de Carbofuran. Selección de catalizador de mejor desempeño

Con base en los resultados anteriores fue posible evidenciar que el catalizador con mayor actividad fotocatalítica fue el estándar comercial Degussa P25, con el cuál se alcanzó el mayor porcentaje de degradación de Carbofuran en un tiempo de irradiación total de 180 minutos. Con respecto a los catalizadores híbridos, pudo encontrarse un comportamiento similar en la degradación del Carbofuran entre ambos, siendo superior la actividad fotocatalítica del TiO₂-TPA sobre la del TiO₂-TSA. Se determinó entonces utilizar el TiO₂-TPA como catalizador para el desarrollo del diseño experimental y Degussa P25 como control.

6.2. Degradación fotocatalítica de Carbofuran: Diseño experimental

Se desarrolló el diseño experimental planteado en la metodología, de forma que pudieran encontrarse las condiciones óptimas de concentración de catalizador y potencia de irradiación para la degradación fotocatalítica de Carbofuran al cabo 180 minutos de tratamiento. Los resultados en términos de porcentaje de degradación de Carbofuran en cada una de las condiciones evaluadas se muestran en la Tabla 8 y la Tabla 9 para los ensayos realizados con TiO₂-TPA y Degussa P25, respectivamente.

Tabla 8. Experimentos con TiO₂-TPA

Porcentaje de degradación de Carbofuran											Desviación Estándar (180 min)
Factor		Tratamiento		Tiempo (min)							
A	B	g.L ⁻¹	W.m ⁻²	0	30	60	90	120	150	180	
-	-	0,25	300	0 %	21,97 %	31,65%	44,89%	54,14 %	59,98 %	73,70 %	6,86%
+	-	1	300	0 %	20,40 %	32,22%	51,13%	60,94 %	69,25 %	76,36 %	3,28%
-	+	0,25	400	0 %	26,14 %	37,52%	43,57%	55,69 %	63,73 %	78,43 %	5,55%
+	+	1	400	0 %	26,55 %	37,77%	51,09%	60,87 %	69,04 %	84,19 %	7,00%

Tabla 9. Experimentos con Degussa-P25

Porcentaje de degradación de Carbofuran											Desviación Estándar (180 min)
Factor		Tratamiento		Tiempo (min)							
A	B	g.L ⁻¹	W.m ⁻²	0	30	60	90	120	150	180	
-	-	0,25	300	0 %	36,89 %	52,75 %	74,40 %	88,60 %	96,66 %	99,00 %	1,08%
+	-	1	300	0 %	55,67 %	72,12 %	90,91 %	96,48 %	N/D	N/D	2,56%
-	+	0,25	400	0 %	53,52 %	75,00 %	92,09 %	98,07 %	N/D	N/D	0,78%
+	+	1	400	0 %	71,02 %	86,10 %	95,81 %	N/D	N/D	N/D	2,01%

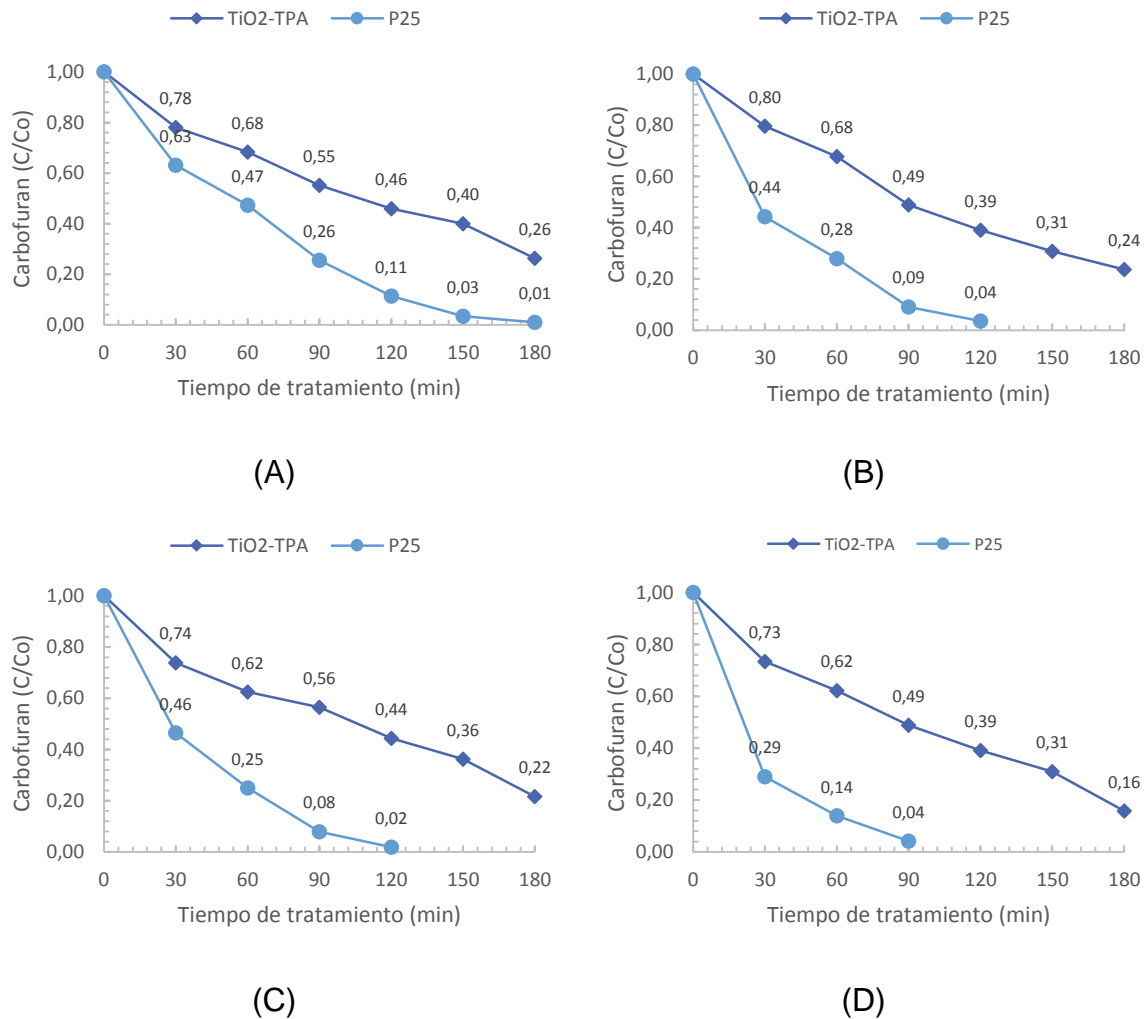


Figura 5. Degradación Fotocatalítica de Carbofuran: Diseño Experimental. (A) Tratamiento a 0,25 g.L⁻¹ y 300 W.m⁻². (B) Tratamiento a 1,0 g.L⁻¹ y 300 W.m⁻². (C) Tratamiento a 0,25 g.L⁻¹ y 400 W.m⁻². (D) Tratamiento a 1,0 g.L⁻¹ y 400 W.m⁻².

Los porcentajes de remoción al cabo de 180 minutos mostraron una desviación estándar máxima de 7% para el caso de los tratamientos con TiO_2 -TPA, mientras que para el caso de los tratamientos con P25 fue 2,56%. Estos valores indican un error experimental bajo y que existe reproducibilidad en los datos

La Figura 5 muestra la comparación entre los resultados obtenidos de los tratamientos con TiO_2 -TPA y Degussa P25 para cada combinación de factores. En cada caso el catalizador comercial Degussa P25 supera la actividad fotocatalítica del TiO_2 -TPA, logrando degradar hasta en un 99% el Carbofuran al cabo de 180 minutos de tratamiento (Figura 5-A) y, bajo condiciones específicas de concentración de catalizador y potencia de irradiación (1 g.L^{-1} y 400 W.m^{-2}), alcanzó un porcentaje de degradación de 95,81% en 90 minutos (Figura 5-D). Lo anterior se encuentra acorde con estudios realizados por Mahalakshmi et al. (2007), quienes obtuvieron resultados similares en la degradación fotocatalítica del Carbofuran comparando Degussa-P25 y ZnO como catalizadores. Por otro lado Madani et al. (2006) probaron dos de las formas comerciales de TiO_2 más utilizadas, Degussa P25 y Millenium PC 500, siendo el Degussa P25 superior en actividad fotocatalítica.

6.2.1. Efecto de la concentración de catalizador

Los resultados indican que un aumento en la cantidad de catalizador representa un aumento en la actividad fotocatalítica y por ende en la degradación del plaguicida. Este comportamiento puede ser explicado por el incremento del número de sitios activos como consecuencia del aumento en la dosis de catalizador (López-Alvarez et al., 2011). De igual manera, el aumento del área superficial favorece el fenómeno de adsorción, que asociado a la generación de pares electrón-hueco, sugiere una ruta de degradación adicional a la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ en el proceso. El seguimiento de la concentración del Carbofuran durante los ensayos realizados en ausencia de luz permitió evidenciar la evolución del proceso de adsorción sobre el TiO_2 -TPA a lo largo de 180 minutos de tratamiento, registrándose hasta un 6,78% de adsorción.

Estudios anteriores (López-Alvarez et al., 2011; Fenoll, J. et al., 2013) reportaron adsorciones de Carbofuran menores al 1% sobre la superficie del TiO_2 , determinando que el ataque de los radicales $\bullet\text{OH}$ supone la principal ruta de degradación. En contraste, los resultados obtenidos en este estudio permitieron observar que el TiO_2 -TPA adsorbe una cantidad mayor de Carbofuran, lo cual puede atribuirse a la formación de complejos superficiales de TiO_2 -TPA y el área específica del catalizador, que en este caso es superior a la del Degussa P25.

La degradación del Carbofuran puede explicarse por el hecho de que el complejo superficial TPA- TiO_2 puede excitarse por la absorción de luz visible, generando un estado excitado del mismo. Este estado excitado del complejo puede promover un electrón a la Banda de Conducción del TiO_2 , dejando un complejo $\text{TPA}^+ \cdot \text{TiO}_2$ oxidado que podría aceptar un electrón del Carbofuran (Rengifo-Herrera et al., 2014). La interacción entre el catalizador y el Carbofuran se convierte entonces en un parámetro de importancia considerable.

Dado que el porcentaje de adsorción no es significativo en este caso, puede establecerse que la interacción entre el catalizador y el Carbofuran no es suficiente para llevar a cabo un proceso de fotodegradación óptimo utilizando TiO_2 -TPA.

6.2.2. Efecto de la potencia de irradiación

Los resultados en la Figura 5 muestran que el aumento en la potencia de irradiación favorece la degradación del Carbofuran. Esta tendencia se observa tanto como para los experimentos realizados con Degussa P25, como para los realizados con TiO_2 -TPA, siendo mayores los porcentajes de degradación alcanzados con Degussa P25. Es de resaltar que fue posible degradar casi en su totalidad el Carbofuran al cabo de 90 minutos bajo condiciones de 1 g.L^{-1} de catalizador y potencia de irradiación de 400 W.m^{-2} con el Degussa P25.

Este comportamiento se podría explicar por el hecho de que un incremento en la intensidad de la luz repercute aumentando la tasa de formación de pares electrón-

hueco sobre la superficie del catalizador y consecuentemente también incrementa su potencial de oxidar el Carbofuran (Ahmed et al., 2011).

Los resultados fueron similares en los ensayos de degradación sin catalizador. El aumento de la potencia de irradiación tuvo un efecto positivo sobre la degradación del Carbofuran, obteniéndose un valor máximo de 81,36% a 400 W.m^{-2} . Los resultados se muestran en la Figura 6.

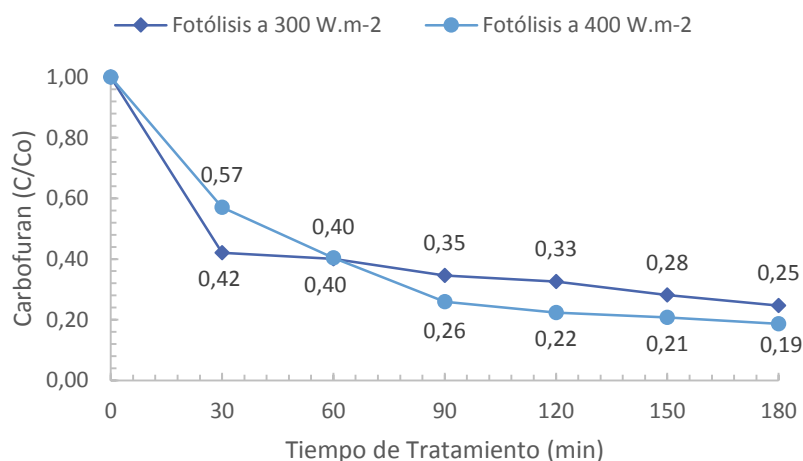


Figura 6. Fotólisis de Carbofuran a 300 y 400 W.m⁻²

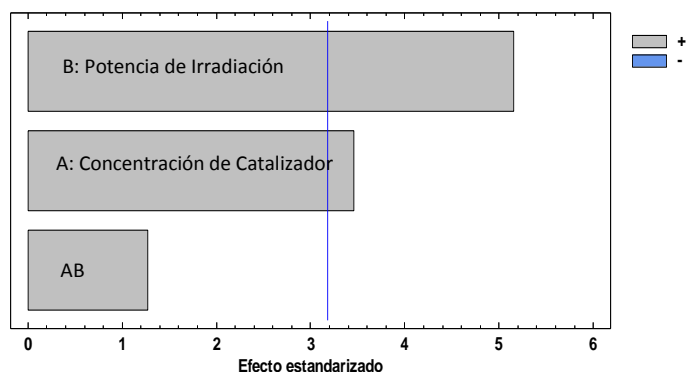
6.3. Determinación de los efectos de los parámetros evaluados en la degradación fotocatalítica del Carbofuran

Se llevó a cabo un análisis de varianza (ANOVA) para determinar cuáles son los efectos sobre la degradación fotocatalítica del Carbofuran de la variación de los factores concentración de catalizador (A) y potencia de irradiación (B), y la interacción entre ellos, así como la evaluación de la existencia de diferencias entre los efectos debido a los factores. El análisis de varianza fue realizado utilizando la suite estadística “**Statgraphics Centurion**”.

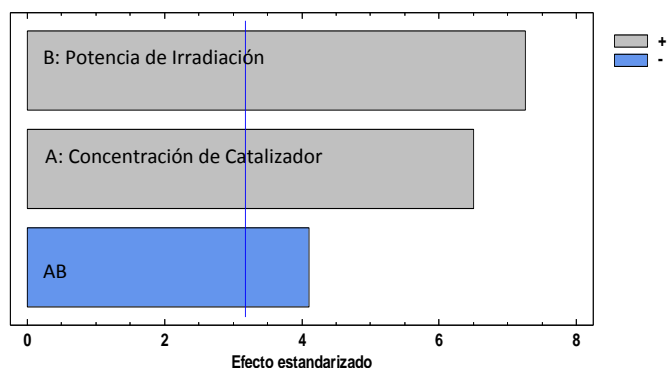
Los resultados para los análisis de varianza realizados para los ensayos con TiO₂-TPA y Degussa P25 se muestran en la Tabla 12 y la Tabla 13, respectivamente, en el Anexo 3-A. Según los resultados obtenidos, la fuente de mayor impacto en el proceso fotocatalítico fue la potencia de irradiación. Esto es congruente con lo

encontrado en los experimentos si se tiene en cuenta que la tasa de degradación incrementa con el aumento de la intensidad de la luz, llegando incluso a degradar casi en su totalidad el Carbofuran en 90 minutos.

Es importante resaltar que existen efectos significativos cuando se evalúan los factores de manera individual, pero sólo existe interacción entre ellos para los experimentos llevados a cabo con Degussa P25. Esto se ve representado en los Diagramas de Pareto estandarizados de la Figura 7.



(A)

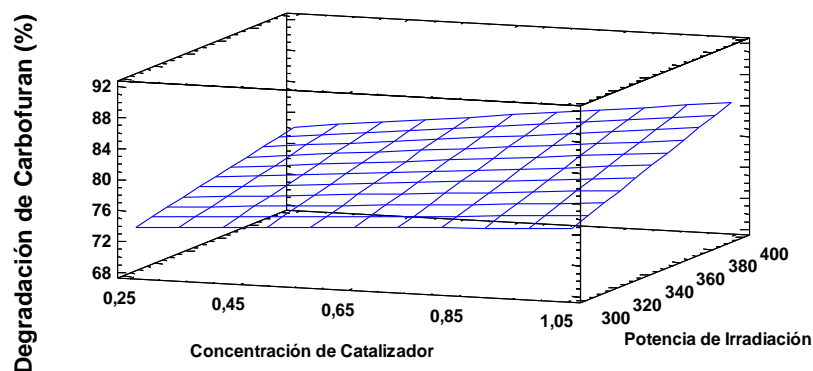


(B)

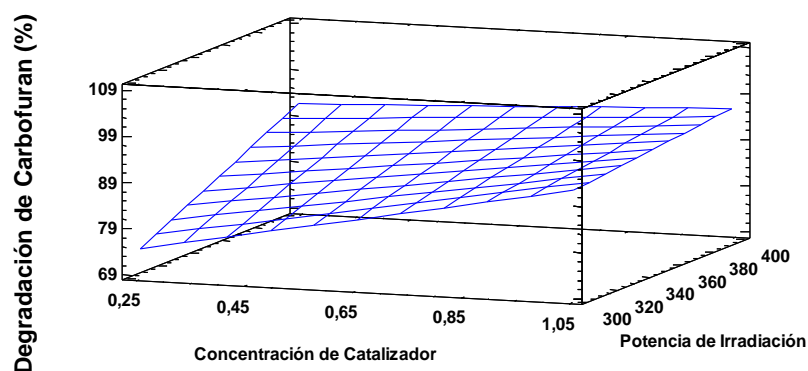
Figura 7. Diagramas de Pareto Estandarizados. (A) Tratamiento con $\text{TiO}_2\text{-TPA}$ (180 minutos).
(B) Tratamiento con Degussa P25 (90 minutos).

Es necesario apuntar que para el caso de los experimentos realizados con Degussa P25 se muestra el Diagrama de Pareto para 90 minutos de tratamiento, ya que a partir de éste momento la variabilidad de los porcentajes de degradación es mayor, debido a que se degrada la mayor parte del Carbofuran en tiempos menores a 180 minutos.

Según los resultados de la Figura 7, ambos factores (Concentración de catalizador y potencia de irradiación) muestran un efecto positivo sobre la degradación del Carbofuran en los tratamientos con los dos catalizadores. Sin embargo, puede observarse que la interacción entre los dos factores tiene un efecto negativo en los tratamientos con Degussa P25. Esto podría interpretarse como la interferencia en la penetración de la luz cuando se aplican concentraciones más altas de catalizador, lo que implica que aunque se incremente la intensidad de la radiación se tendrá un efecto negativo o prácticamente nulo sobre la degradación del Carbofuran (Fujishima et al., 2000 y Rabindranathan et al., 2003; citados por López-Alvarez et al., 2011). Lo anterior supone una respuesta lógica cuando se compara con la interacción positiva (aunque no significativa) en los tratamientos con $\text{TiO}_2\text{-TPA}$, donde el catalizador tiene un tamaño de partícula mayor y por tanto una distribución menos homogénea en la suspensión acuosa, lo que favorecería el paso de la luz a través de la misma.



(A)



(B)

Figura 8. Superficies de Respuesta. (A) Tratamiento con TiO_2 -TPA (180 minutos).
(B) Tratamiento con Degussa P25 (90 minutos).

Los efectos de los factores en términos de porcentaje de degradación de Carbofuran mostrados en las superficies de respuesta (Figura 8), permiten observar que las condiciones óptimas en cada caso corresponden a los niveles altos de cada factor (1 g.L^{-1} y 400 W.m^{-2}). Por otro lado es interesante resaltar los efectos individuales, los cuales permiten observar que para el caso de los tratamientos realizados con TiO_2 -TPA, la concentración de catalizador representa en menor medida un factor significativo para optimizar la respuesta en la degradación de Carbofuran.

Para corroborar la afirmación anterior se realizó un análisis estadístico de comparación de muestras, a través del cual se pudo determinar la existencia de una diferencia significativa entre ambas concentraciones de TiO_2 -TPA. Se realizaron ensayos con 3 réplicas utilizando concentraciones de TiO_2 -TPA de $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ y 1 g.L^{-1} con una potencia de irradiación de 400 W.m^{-2} , para determinar la respuesta en la degradación de Carbofuran en un periodo de irradiación de 180 minutos. Los resultados permitieron construir las dos muestras que serían objeto del análisis estadístico de comparación (Tabla 10).

Tabla 10. Réplicas de ensayos de fotodegradación de Carbofuran con TiO_2 -TPA a $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ y 1 g.L^{-1}

		% De remoción de Carbofuran	
		$0,25 \text{ g.L}^{-1}$	$1,0 \text{ g.L}^{-1}$
% Degradación de Carbofuran (180 min)	Réplica		
	1	66,09	79,53
	2	82,55	87,86
	3	84,13	80,01
	4	70,63	81,47

El análisis estadístico de comparación fue realizado con la suite estadística “**Statgraphics Centurion**”. Fueron evaluados y comparados a través de diferentes pruebas los estadísticos correspondientes a la media y la desviación estándar con el fin de determinar la existencia de una diferencia significativa entre las

concentraciones de catalizador sobre la degradación del Carbofuran. El resumen estadístico se encuentra en la Tabla 14 del Anexo 3-B.

Los resultados de la comparación estadística (con nivel de significancia del 95%) mostrados en la Tabla 14 del Anexo 3-B, permitieron determinar que pueden obtenerse respuestas similares sobre la degradación del Carbofuran utilizando 0,25 g.L⁻¹ o 1 g.L⁻¹ de TiO₂-TPA.

6.4. Reutilización del catalizador en la degradación de Carbofuran

La Figura 9 muestra los resultados de la actividad fotocatalítica del TiO₂-TPA en términos del porcentaje de degradación de Carbofuran en un tiempo total de 180 minutos a pH 6 y bajo condiciones de iluminación de 400 W.m⁻².

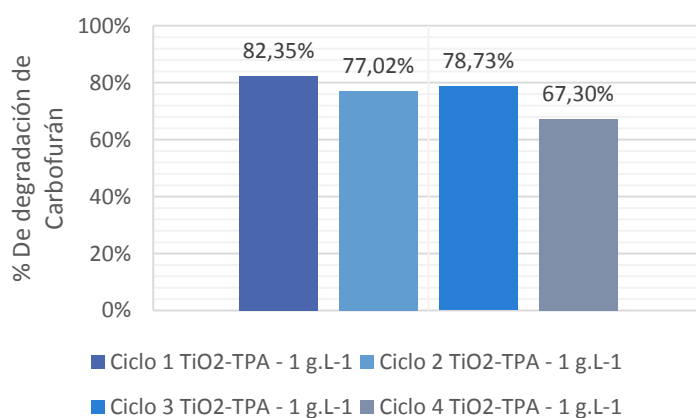


Figura 9. Degradación de Carbofuran con reutilización de TiO₂-TPA

La Figura 9 marca una tendencia aparente de decrecimiento en la actividad fotocatalítica del TiO₂-TPA, representada por la disminución del porcentaje de degradación de Carbofuran alcanzado al cabo del tratamiento. Es importante resaltar que la coloración del catalizador se tornó gradualmente de amarillo claro a café a partir del tercer ciclo de uso, probablemente debido a la reducción del TiO₂-TPA. Lo anterior puede implicar la pérdida de la capacidad de aceptar electrones para evitar la recombinación y por ende la disminución de la actividad fotocatalítica. Observaciones similares fueron reportadas por Colina (2008) en la reutilización de

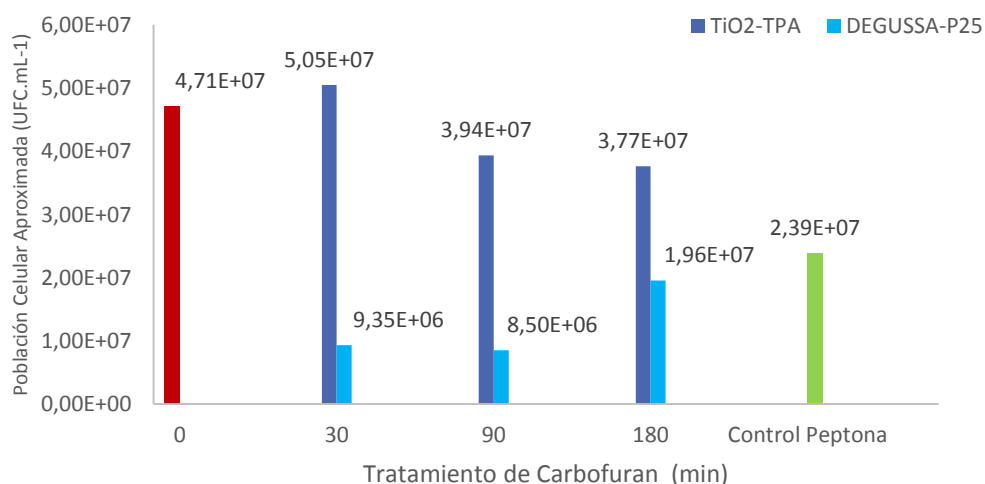
TiO₂ para la degradación de 2,4-D, evidenciando adsorción de diferentes especies químicas sobre la superficie del catalizador.

6.5. Biotratabilidad de los subproductos de la fotodegradación del Carbofuran

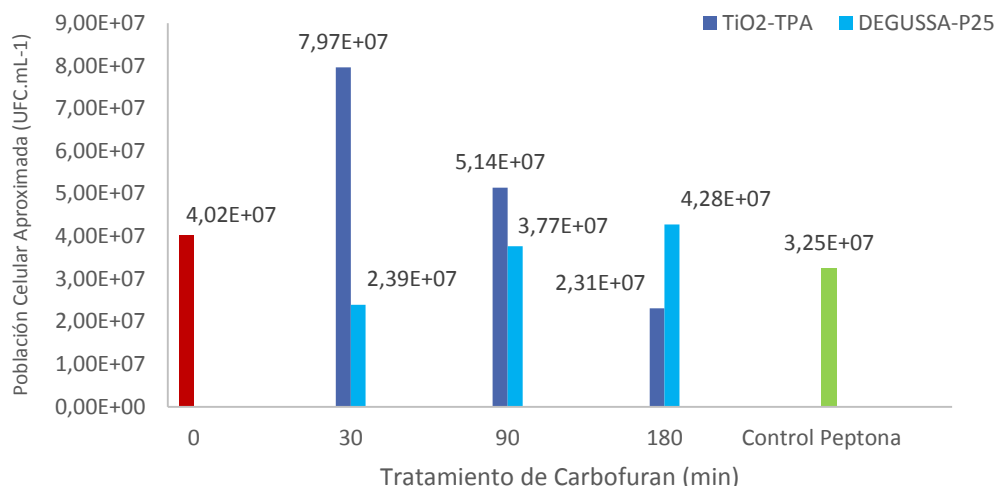
La determinación de los efectos de los subproductos de degradación y del Carbofuran sobre el metabolismo de sistemas biológicos fue desarrollada en dos etapas. La primera permitió evidenciar el efecto que se tendría sobre microorganismos específicos aislados y la segunda etapa contempló los efectos potenciales que tendrían sobre un sistema biológico anaerobio.

6.5.1. Ensayos de biotratabilidad con microorganismos específicos

La Figura 10 muestra los resultados obtenidos en los ensayos de biotratabilidad del Carbofuran y los efluentes de los tratamientos con TiO₂-TPA y Degussa P25 sobre el mismo. El potencial de biotratabilidad fue expresado en términos de crecimiento celular, como la capacidad de los microorganismos para asimilar el plaguicida y sus subproductos como sustrato.



(A)



(B)

Figura 10. Biotratabilidad de los subproductos de la degradación fotocatalítica de Carbofuran con microorganismos específicos. (A) Ensayos de biotratabilidad con *Pseudomona Aeruginosa*. (B) Ensayos de biotratabilidad con *Clostridium Sporogenes*.

En la Figura 10, el eje de las ordenadas indica el tiempo de tratamiento del Carbofuran para cada muestra que fue utilizada para preparar el medio de cultivo. Esto permitió mostrar el seguimiento del crecimiento celular de forma que pudiera evidenciarse en que momento del tratamiento fotocatalítico pudieran aparecer subproductos que fueran más o menos asimilables por los microorganismos.

En cuanto a los efectos del plaguicida sobre el crecimiento celular, los resultados mostrados en la Figura 10 al tiempo 0 (Carbofuran sin tratamiento), indican que ambos microorganismos están en capacidad de asimilar el Carbofuran puro, como única fuente de carbono y/o nitrógeno.

Luego de 30 minutos de tratamiento con TiO₂-TPA sobre la solución usada como fuente de nutrientes, se observa un aumento sustancial en la población celular de ambos microorganismos, lo cual sugiere que puede haber una transformación del Carbofuran en compuestos que pueden ser más fácilmente asimilables. En contraste, el comportamiento del crecimiento celular de los microorganismos en presencia del efluente tratado durante 30 minutos con Degussa P25, muestra un decaimiento comparado con el medio preparado con Carbofuran puro. Lo anterior

sugiere que en la reacción podría darse paso a la generación de subproductos de degradación que sean potencialmente tóxicos.

El hecho de que se generen compuestos más o menos asimilables puede estar relacionado con la ruta de degradación fotocatalítica. En el tratamiento con TiO₂-TPA puede tener lugar un efecto combinado de dos tipos de ataque sobre los compuestos orgánicos, uno que involucra la excitación del complejo y otro que favorece la formación de radicales •OH.

El comportamiento del crecimiento celular en los experimentos realizados con los efluentes de los siguientes tiempos del tratamiento con TiO₂-TPA (90 y 180 minutos) es decreciente para ambos microorganismos. Un efecto contrario ocurre con el tratamiento con Degussa P25, ya que el crecimiento aumenta incluso con un efluente que ha sido tratado durante 180 minutos. La explicación de esta tendencia podría fundamentarse en el hecho de que al cabo de 180 minutos de tratamiento con Degussa P25, se alcanza casi el 100% de la degradación del Carbofuran y puede darse, además, la degradación simultánea de subproductos aromáticos para dar paso a la obtención mayoritaria de ácidos alifáticos. Estas se constituyen como sustancias más simples y pueden participar en diferentes procesos metabólicos a nivel celular.

Es de resaltar que el crecimiento bacteriano en los experimentos fue mayor en los medios que contenían efluentes tratados con TiO₂-TPA que en aquellos que contenían efluentes tratados con Degussa P25. Este comportamiento fue observado para ambos microorganismos y en todos los ensayos, con excepción del experimento en el tiempo 180 minutos para *Clostridium Sporogenes* (Figura 10-B). Lo anterior sugiere que durante el tratamiento con TiO₂-TPA se genera una mayor cantidad de subproductos que pueden llegar a ser fácilmente asimilables por los microorganismos, dado que la cinética de degradación es menor que en los tratamientos con Degussa P25. Es posible entonces que pueda existir una mayor disponibilidad de nutrientes para el crecimiento celular.

Las afirmaciones anteriores pudieron ser soportadas mediante el estudio de los cromatogramas obtenidos para cada tiempo de tratamiento. Esto permitió

establecer si existen productos de degradación aromáticos o ácidos alifáticos (tiempos de retención largos y cortos, respectivamente, en columnas cromatográficas de C-18) y en qué momento de la reacción aparecieron. En la Figura 11 puede observarse el cromatograma correspondiente al tiempo inicial de los experimentos, donde el pico de mayor elevación representa una concentración de 10 ppm de Carbofuran.

La Figura 12 muestra los cromatogramas obtenidos para los tratamientos realizados con TiO_2 -TPA. Los tiempos de retención del Carbofuran y de un metabolito principal de la degradación del mismo fueron de 12 y 11 minutos aproximadamente.

Como se observa, fueron detectados picos de baja señal a tiempos de retención inferiores a 7 minutos en los tres tiempos de tratamiento, lo que sugiere la disponibilidad de compuestos orgánicos alifáticos como sustrato para el crecimiento de los microorganismos.

Por otro lado, la Figura 13 muestra los cromatogramas obtenidos para los tratamientos realizados con Degussa P25. Los picos detectados a tiempos de retención inferiores a 8 minutos muestran la existencia de compuestos orgánicos alifáticos al cabo de 30 minutos de tratamiento. Al cabo de 90 y 180 minutos se observa la disminución del Carbofuran casi hasta un 100% (Figura 13-B y Figura 13-C), dejando solamente un pico en un tiempo de retención de 5,29 minutos (Figura 13-C). Podría darse la posibilidad de que éste último compuesto haya servido de fuente de carbono y/o nitrógeno para el aumento del crecimiento celular mostrado en la Figura 10 en los experimentos con los efluentes tratados con 180 minutos de irradiación.

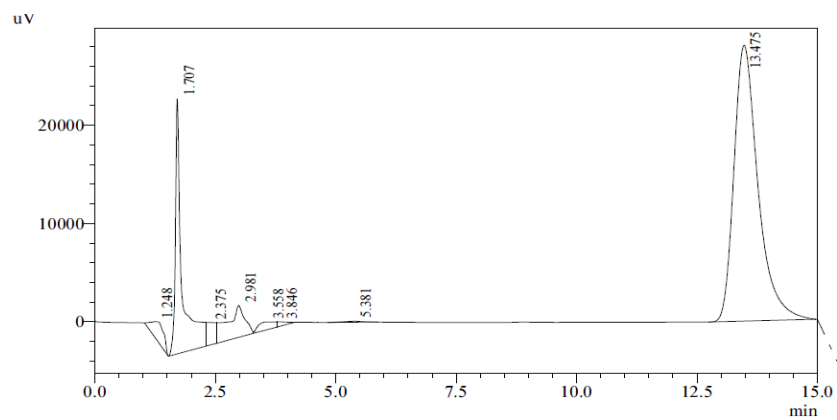
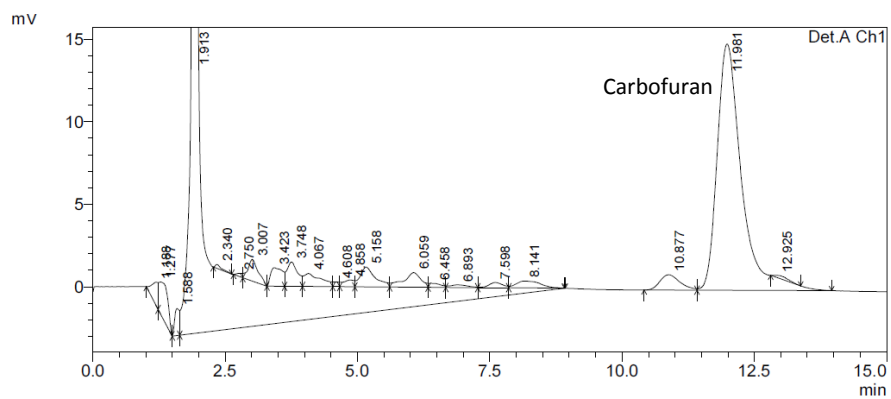
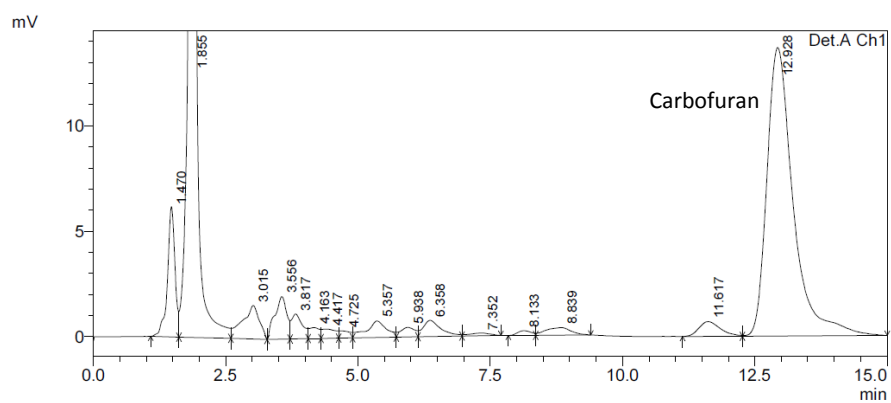


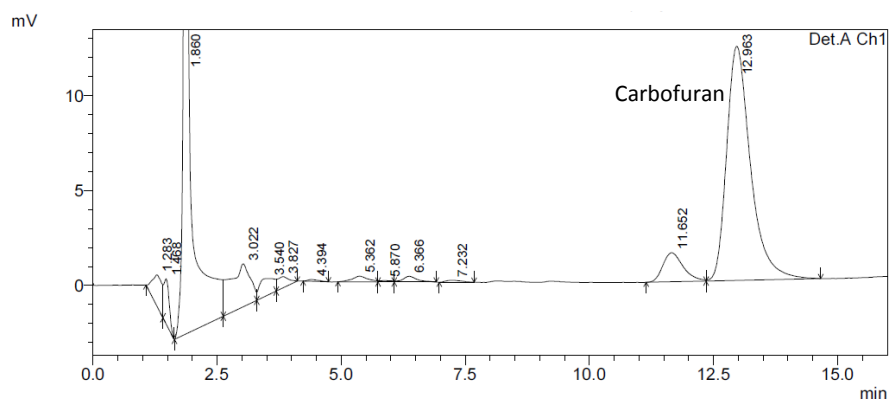
Figura 11. Cromatograma para tratamiento fotocatalítico: Carbofuran a tiempo 0 de irradiación. Concentración: 10 ppm



(A)

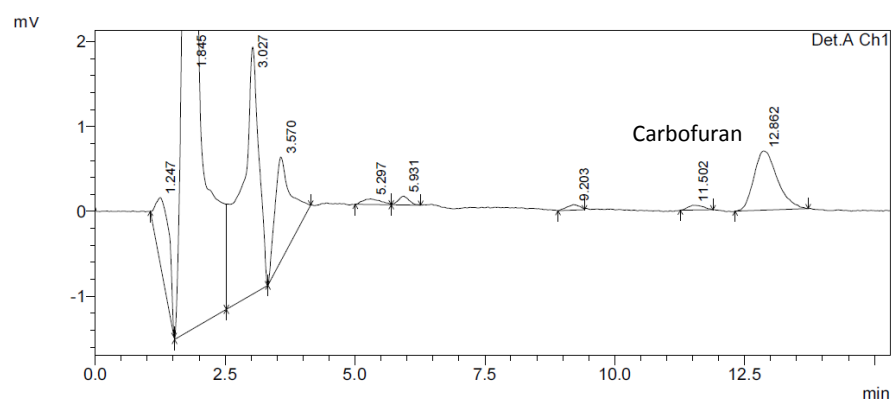


(B)

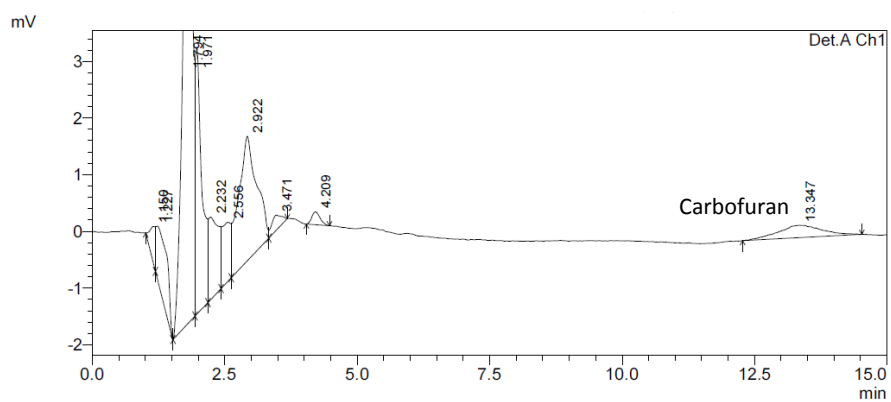


(C)

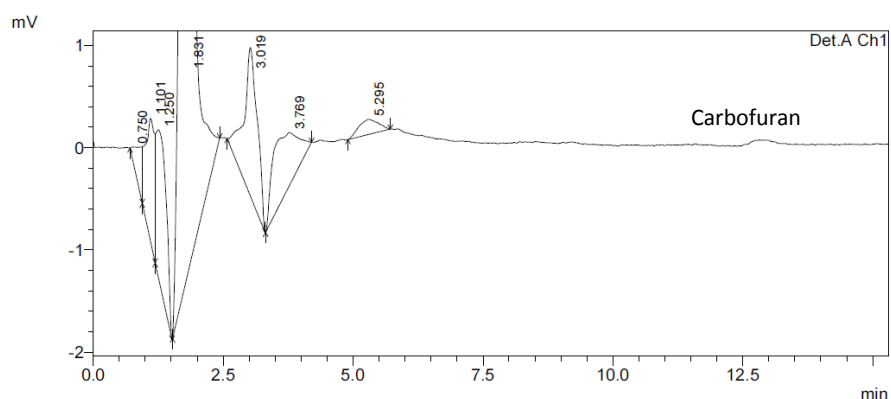
Figura 12. Cromatogramas para tratamientos fotocatalíticos de Carbofuran utilizando TiO₂-TPA. (A) 30 minutos de irradiación. (B) 60 minutos de irradiación. (C) 180 minutos de irradiación.



(A)



(B)



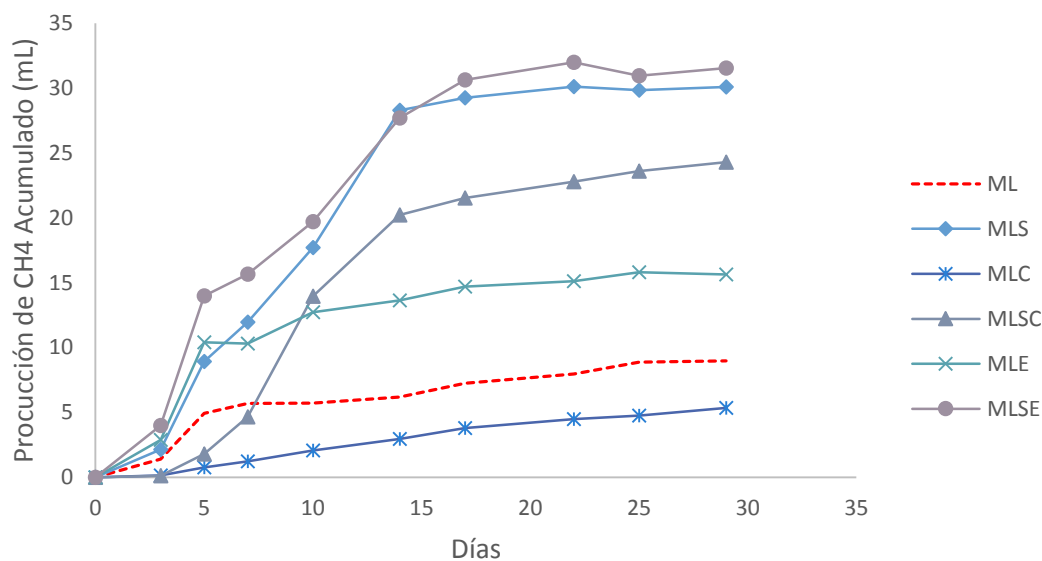
(C)

Figura 13. Cromatogramas para tratamientos fotocatalíticos de Carbofuran utilizando Degussa P25. (A) 30 minutos de irradiación. (B) 60 minutos de irradiación. (C) 180 minutos de irradiación.

El análisis de los cromatogramas y de los resultados de los ensayos de biotratabilidad con microorganismos específicos sugiere que existe una relación entre el tipo de catalizador usado y los subproductos que se generan durante el proceso de degradación fotocatalítica. De igual manera, las diferencias entre los comportamientos observados en ambos microorganismos dan un indicio sobre el tipo de acople que podría hacerse con un sistema biológico. En este caso particular, se observó que los subproductos generados en los tratamientos con ambos catalizadores pueden ser asimilados con mayor facilidad por un microorganismo de metabolismo anaerobio.

6.5.2. Ensayos de biotratabilidad con un sistema anaerobio

La siguiente figura muestra los resultados obtenidos del seguimiento de la producción de metano durante 30 días, utilizando como sustratos el Carbofuran y un efluente del tratamiento después de 180 minutos de irradiación, bajo condiciones de concentración de catalizador y potencia de irradiación de $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ y 300 W.m^{-2} .



Convención	Descripción
ML	Medio de cultivo + Inóculo anaerobio: Control para evaluar actividad metanogenica residual
MLS	Medio de cultivo + Inóculo anaerobio + Sustrato (AGV's): Control para evaluar actividad metanogenica con sustrato
MLC	Medio de cultivo + Inóculo anaerobio + Carbofuran (1 ppm): Control para evaluar inhibición del metabolismo
MLSC	Medio de cultivo + Inóculo anaerobio + Carbofuran (1 ppm) + Sustrato (AGV's): Control para evaluar inhibición de metabolismo o muerte celular
MLE	Medio de cultivo + Inóculo anaerobio + Carbofuran tratado: Evaluación del potencial de asimilación de Carbofuran tratado como sustrato
MLSE	Medio de cultivo + Inóculo anaerobio + Carbofuran tratado + Sustrato (AGV's): Evaluación del potencial de asimilación de Carbofuran tratado como sustrato en presencia de coadyuvante.

Figura 14. Ensayo de respirometría anaerobia

En la Figura 14, la línea de referencia (ML) corresponde a la actividad metanogénica residual. Esta producción de metano se debe a la acumulación de sustrato dentro de los gránulos del inóculo.

Los resultados del seguimiento de la producción de metano en presencia de Carbofuran (MLC) permitieron evidenciar la existencia de toxicidad metabólica o celular. Los volúmenes de metano en presencia de Carbofuran sin tratamiento fueron los más bajos, incluso menores a los generados en ausencia de cualquier sustrato. Sin embargo, debe resaltarse el hecho de que al añadir un sustrato asimilable (AGVs) a la mezcla que contiene el plaguicida se recuperó la actividad metanogénica al cabo del séptimo día, lo que sugiere que no se presenta muerte celular en los microorganismos, sino una inhibición del metabolismo. Esto confirma los resultados obtenidos en los ensayos realizados con *P. Aeruginosa* y *C. Sporogenes*, donde hay crecimiento celular incluso en presencia de Carbofuran sin tratamiento.

Por otro lado, los experimentos realizados con Carbofuran tratado (MLE) muestran que la producción neta de metano es positiva, alcanzado un volumen acumulado de 15,8 mL al cabo de 25 días de seguimiento. Este resultado implica que los subproductos de la degradación fotocatalítica del Carbofuran son asimilados por los microorganismos y contribuyen en los procesos metabólicos. Así mismo, considerando que bajo las condiciones de tratamiento del efluente se alcanza un porcentaje de remoción máximo del 73,7%, podría establecerse que concentraciones bajas de Carbofuran no suponen un efecto negativo que sea significativo en el metabolismo de los microorganismos.

La afirmación anterior puede corroborarse al comparar la producción de metano en los experimentos con Carbofuran tratado más AGVs como sustrato (MLSE) contra los realizados con AGVs como único sustrato (MLS). Estos dos experimentos alcanzaron el mayor volumen acumulado de metano producido al cabo de 29 días de seguimiento. La tendencia observada en la Figura 14 permite evidenciar que al simular las condiciones de un agua residual doméstica (por su contenido de sustrato), la adición de Carbofuran después de ser tratado previamente con

fotocatálisis no supone la inhibición del sistema biológico, por el contrario, sugiere que éste puede ser asimilado conjuntamente.

Finalmente, el análisis realizado en torno a los ensayos de actividad metanogénica sugiere que existe la posibilidad de acoplar sistemas fotocatalíticos basados en procesos heterogéneos con sistemas biológicos anaerobios para el tratamiento de contaminantes orgánicos y en este caso en particular, del Carbofuran; obteniendo así subproductos de valor agregado como el metano.

7. CONCLUSIONES

Los ensayos de fotocatalíticos realizados con TiO_2 -TPA y Degussa P25 mostraron ser efectivos en la degradación del Carbofuran, reafirmando que el Degussa P25 es el catalizador de mayor actividad fotocatalítica disponible. A pesar de que el complejo TiO_2 -TPA puede ser excitado por la absorción de luz en el rango visible, la poca interacción entre la superficie del catalizador y el Carbofuran no permitió que se llevara a cabo un proceso de fotodegradación óptimo.

Los resultados señalaron que la potencia de irradiación es el factor de mayor influencia sobre la eficiencia del proceso fotocatalítico, ya que el aumento de la intensidad de la luz favorece la degradación del Carbofuran. Por otro lado, la concentración del catalizador no representa diferencias significativas entre los niveles usados para los ensayos con TiO_2 -TPA, lo que implica que pueden usarse concentraciones más bajas de catalizador para obtener respuestas similares en los porcentajes de degradación. Esto representa un aspecto positivo, pues se utiliza una menor cantidad de catalizador para el tratamiento.

Los ensayos de biotratabilidad realizados con *P. Aeruginosa* y *C. Sporogenes* permitieron evidenciar que el Carbofuran es asimilable por los microorganismos, con o sin tratamiento fotocatalítico. Se observaron efectos negativos de los efluentes tratados con Degussa P25 sobre el crecimiento celular, lo que puede estar asociado a la generación de subproductos que no son fácilmente asimilables por los microorganismos. Los efluentes tratados con TiO_2 -TPA representaron una mayor fuente de nutrientes para los microorganismos, producto de una cinética de degradación más lenta del Carbofuran en tiempos de tratamiento de 30 y 90 minutos. Los análisis de los cromatogramas dieron un indicio de la presencia de ácidos alifáticos, sustancias que pueden participar en los procesos metabólicos de los microorganismos.

Finalmente, los ensayos de actividad metanogénica permitieron determinar que el Carbofuran puede ser un tóxico metabólico, mientras que sus subproductos, luego de ser tratado durante 180 minutos bajo condiciones de concentración de catalizador de $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ y potencia de irradiación de 300 W.m^{-2} , pueden servir de sustrato para la generación de Metano. Eso representa un aspecto positivo, pues sugiere que existe la posibilidad de acoplar sistemas de tratamiento basados en procesos de fotocátalisis heterogénea con sistemas biológicos anaerobios para valorizar los residuos de plaguicidas en la obtención de subproductos de utilidad como el metano.

8. RECOMENDACIONES

Con relación a futuros estudios, se recomienda realizar una prueba de espectroscopia de masas para identificar los subproductos de la degradación fotocatalítica del Carbofuran, de forma que se pueda observar la naturaleza del tipo de compuestos que se generan.

Se recomienda también realizar la caracterización por RMN de los catalizadores híbridos entre cada ciclo de reutilización para evaluar la estabilidad del polioxometalato contenido en el heteropoliconpuesto. De esta forma podría evidenciarse el efecto que se tiene sobre los materiales después de cada ciclo de uso

En lo que respecta a los análisis de biotratabilidad, se recomienda evaluar concentraciones de Carbofuran más elevadas, de forma que los efectos sobre los microorganismos sean más evidentes y pueda diferenciarse entre efectos tóxicos o una falta en la disponibilidad de nutrientes. En este caso, es necesario determinar el grado de mineralización de los compuestos, por lo que sería útil realizar el seguimiento del Carbono Orgánico Total. Para el caso de la evaluación del potencial de acople con un sistema biológico, se recomienda realizar ensayos disminuyendo la cantidad de sustrato como AGVs, de forma que pueda determinarse si el Carbofuran tratado tiene un efecto positivo sobre el sistema.

Finalmente y con el objetivo de optimizar el proceso de degradación fotocatalítica con catalizadores híbridos, se recomienda evaluar concentraciones por encima de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$. El incremento de la concentración a este nivel podría influir de manera positiva sobre la adsorción del Carbofuran en el catalizador.

9. BIBLIOGRAFÍA

Ahmed, S., Rasul, M. G., Brown, R., & Hashib, M. a. 2011. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 311–330. doi:10.1016/j.jenvman.2010.08.028

Arroyave, J. A., Garcés, L. F. & Cruz, A. F., 2007. Fotodegradación de las aguas residuales con pesticida Mertect en la industria bananera empleando Fotocatálisis con Dióxido de Titanio y Lámpara de Luz Ultravioleta. *Revista Lasallista de Investigación*, Volume 4, pp. 7-13.

Badii, M. H. & Landeros, J., 2007. Plaguicidas que afectan la salud humana y la sustentabilidad. *CULCyT/Toxicología de Plaguicidas*, Volumen 19, pp. 21-34.

Balch W., Fox G., Magrum L., Woese C. and Wolfe R. 1979. Methanogens: Reevaluation of a unique biological group. *Microbiology*.

Barbosa, A. L. & Castro, I., 2012. Remoción fotocatalítica de cianuro empleando catalizadores TiO₂, FeMoO₄/TiO₂, HPMoCu/TiO₂ con radiación solar simulada y reactor colector cilíndrico parabólico. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3(4), pp. 69-79.

Cárdenas Ramírez, C., 2012. *Evaluación de las propiedades físicas y fotocatalíticas de cemento adicionado con nanopartículas de dióxido de titanio*. Medellín: Trabajo de Grado, Universidad Nacional de Colombia.

Cárdenas, O., Silva, E. & Ortiz, J. E., 2010. Uso de plaguicidas inhibidores de acetilcolinesterasa en once entidades territoriales de salud en Colombia, 2002-2005. *Biomédica*, Volumen 30, pp. 95-106.

Casas López, J. y otros, 2010. Integration of solar photocatalysis and membrane bioreactor for pesticides degradation. *Separation Science and Technology*, 45(11), pp. 1571-1578.

Castellanos, J., Sánchez, J., Uribe, D., Moreno, L., & Melgarejo, L. M. (2013). Characterization of Carbofuran Degrading Bacteria Obtained from Potato Cultivated Soils with Different Pesticide Application Records. *Rev.Fac.Nal.Agr.Medellín*, 66(26), 6899–6908.

Castillo, A. E., Subovsky, M. J., Sosa López, A. A. & Nunes, G. S., 2007. Persistencia de carbofuran en un molisol con diferentes usos. *Revista UDO Agrícola*, 7(1), pp. 204-208.

Chen, G. y otros, 2011. Synthesis of nitrogen and sulfur codoped TiO₂ and its better efficient degradation of organophosphorus pesticides. *Advanced Materials Research*, 183(185), pp. 1787-1790.

Chiron, S., Fernandez-Alba, A., Rodríguez, A. & Garcia-Calvo, E., 2000. Pesticide chemical oxidation: State-of-the-art. *Water Research*, 34(2), pp. 366-377.

Cogger, C. et al., 1998. Transport and persistence of pesticides in alluvial soils: II Carbofuran. *Journal of Environmental Quality*, Volume 27, pp. 551-556.

- Colina, J., Zuluaga, L., 2008. Reutilización del dióxido de titanio en la degradación fotocatalítica de una mezcla de pesticidas agroindustriales. Universidad del Valle - Univalle Trabajo de grado. Ingeniería Química.
- Domènech, X., Jardim, W. F. & Litter, M. I., 2001. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. En: M. Blesa, ed. *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. s.l.:s.n.
- Falah, I. I., 2009. Extraction, clean-up, and HPLC detection of Carbaryl and Carbofuran from Cabagge (*Brassica oleracea*). *Indonesian Journal of Chemistry*, 3(9), pp. 452-456.
- FAO, 1996. *Eliminación de grandes cantidades de plaguicidas en desuso en los países en desarrollo*. Roma, Italia: s.n.
- FAO, 1997. *Lucha contra la contaminación agrícola de los recursos hídricos (Estudio FAO: Riego y drenaje)*. Roma: FAO Papers.
- Feng, C., Xu, G. & Liu, X., 2013. Photocatalytic degradation of imidacloprid by composite catalysts H 3PW12O40/La-TiO₂. *Journal of Rare Earths*, 31(1), pp. 44-48.
- Fenoll, J. et al., 2013. Degradation intermediates and reaction pathway of carbofuran in leaching water using TiO₂ and ZnO as photocatalyst under natura sunlight. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 251, pp. 33-40.
- Garcés, L. F., Mejía, E. A. & Santamaría, J. J., 2012. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, 1(1), pp. 83-92.
- González, M., 2012. Contaminación del agua por plaguicidas. En: *Agricultura y contaminación del agua*. México: UNAM, Instituto de Investigaciones Económicas, p. 79.
- Hernández-Shek, M. A., Agudelo, A. C., Mendoza, C. & Torres Castañeda, H., 2012. Solar photo-Fenton optimisation in treating carbofuran-contaminated water. *Ingeniería e Investigación*, 32(1), pp. 71-76.
- Herrmann, J. M., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, Volumen 53, pp. 115-119.
- Hu, C., Yue, B. & Yamase, T., 2000. Photoassisted dehalogenation of organo-chlorine compounds by paratungstate A in aqueous solutions. *Applied Catalysis A: General*, Issue 194, pp. 99-107.
- ICA, 2011. *Estadísticas de comercialización de plaguicidas químicos de uso agrícola 2010*, Bogotá : Dirección técnica de inocuidad de insumos agrícolas.
- IPEN & RAP-AL, 2007. *Red de acción en plaguicidas y sus alternativas en América Latina: 2,4-D Razones para su prohibición mundial*. [En línea] Available at: http://www.rap-al.org/articulos_files/EI_2,4-D.pdf [Último acceso: 20 Junio 2013].
- Izumi, Y. y otros, 1995. *Microporous Materials*, Issue 5, p. 255.

Kamble, S. P. y otros, 2004. Photocatalytic degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid using concentrated solar radiation: batch and continuous operation. *Indian Engineering Chemistry Research* , Volumen 43, pp. 8178-8187.

Kornali, P. y otros, 2007. Photocatalysis by polyoxometallates and TiO₂: A comparative study. *Catalysis Today*, Issue 124, pp. 149-155.

Lee, K. Y. y otros, 1992. *Journal of American Chemical Society*, Issue 114, p. 2863.

Lorenzo Luis, P. A., 1998. *Síntesis y caracterización de nuevos molibdoteluratos y wolframoteluratos. Estudio comparativo de heteropolioxometalatos con la estructura de Anderson-Evans*. Islas Canarias: Trabajo de Grado, Universidad de la Laguna.

Mahalakshmi, M., Arabindoo, B., Palanichamy, M., & Murugesan, V. 2007. Photocatalytic degradation of carbofuran using semiconductor oxides. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2), 240–5. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.09.008

Moreno Hernández, B. E. & Rincó Pinzón, Y. M., 2005. *Producción de hidrógeno a partir de agua sobre catalizadores de dióxido de titanio*. Bucaramanga: Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander.

Mylonas, A., Hiskia, A. & Papaconstantinou, E., 1996. Contribution to water purification using polyoxometalates. Aromatic derivatives chloroacetic acids.. *Journal of Molecular Catalysis*, 1(114), pp. 191-200.

Mylonas, A. & Papaconstantinou, E., 1994. Photocatalytic degradation of chlorophenols to CO₂ and HCl with polyoxotungstates in aqueous solution. *Journal of Molecular Catalysis*, 3(92), pp. 261-267.

Naeem, K. & Ouyang, F., 2013. Influence of supports on photocatalytic degradation of phenol and 4-chlorophenol in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Environmental Sciences*, 25(2), pp. 399-404.

Narváez, J. F., Palacio, J. A. & Molina, F. J., 2012. Persistencia de plaguicidas en el ambiente y su ecotoxicidad. *Gestión y Ambiente*, 15(3), pp. 27-38.

Niño, Y. F., 2010. *Determinación del nivel de exposición a plaguicidas por consumo de agua de pozo y la relación con los posibles efectos en la salud de la población residente en la vereda Chorrillos del sector rural de Suba*. s.l.:Trabajo de Grado, Universidad Nacional de Colombia.

Okuhara, T., Nishimura, T., Watanabe, H. & Misono, M., 1994. 4.8 novel catalysis of cesium salt of heteropoly acid and its characterization by solid-state NMR. *Studies in Surface Science and Catalysis*, Issue 90, pp. 419-428.

Oller, I. y otros, 2007. Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs-biological coupled system. *Catalysis Today*, 129(1-2 SPEC. ISS.), pp. 69-78.

Ozer, R. R. & Ferry, J. L., 2001. Investigation of the photocatalytic activity of TiO₂-polyoxometalate systems.. *Environmental science & technology*, 15(35), pp. 3242-3246.

Papaconstantinou, E., 1989. Photochemistry of polyoxometallates of molybdenum and tungsten and/or vanadium. *Chemical Society Reviews*, Issue 18, p. 1.

Párraga, C. & Espinel, R., 2010. Análisis de la actividad agrícola como contaminante del agua, alternativas tecnológicas para la desinfección del agua para consumo humano en comunidades rurales y recursos legislativos para la prevención y su conservación.

Peliezzetti, E., Pramauro, E., Minero, C. & Serpone, N., 1990. Sunlight photocatalytic degradation of organic pollutants in aquatic systems. *Waste Management*, 10(1), pp. 65-71.

Pinillos, D. M. & Pinto, L. M., 2007. Estudio de la factibilidad de biodegradación de efluentes agroindustriales con residuos de plaguicidas de una industria azucarera. s.l.:Trabajo de Grado, Universidad del Valle.

Pope, M. T., 1983. En: Heteropoly and Isopoly Oxometallates. Berlin: Springer Verlag.

RAP-AL, 2008. Red de acción en plaguicidas y sus alternativas en América Latina: Carbofurano. [En línea]
Available at: http://www.rapal.org/articulos_files/Carbofurano.pdf
[Último acceso: 20 Junio 2013].

Rengifo, J. A., Blanco, M. N. & Pizzio, L. R., 2011. Photocatalytic bleaching of aqueous malachite green solutions by UV-A and blue-light-illuminated TiO₂ spherical nanoparticles modified with tungstophosphoric acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, Volumen 110, pp. 126-132.

Rengifo-Herrera, J. a., Blanco, M. N., & Pizzio, L. R. 2014. Visible light absorption of TiO₂ materials impregnated with tungstophosphoric acid ethanol–aqueous solution at different pH values. Evidence about the formation of a surface complex between Keggin anion and TiO₂ surfaces. *Materials Research Bulletin*, 49, 618–624. doi:10.1016/j.materresbull.2013.09.043

Thomas, J., Kumar, K. P. & Chitra, K. R., 2011. Synthesis of ag doped nano TiO₂ as efficient solar photocatalyst for the degradation of endosulfan. *Advanced Science Letters*, 4(1), pp. 108-114.

Thompson, T. L. & Yates Jr., J. T., 2006. *Chemical Reviews*, Issue 106, p. 4428.

Varona, M. et al., 2007. Factores de exposición a plaguicidas organofosforados y carbamatos en el departamento del Putumayo, 2006. *Biomédica*, Volume 27, pp. 400-9.

Vercher, R. F. y otros, 2006. Detoxification and increase in the biodegradability of commercial pesticides by TiO₂ based solar photocatalysis. *CHISA 2006 - 17th International Congress of Chemical and Process Engineering*, p. 1.

Yates Jr., J. T., 2009. Photochemistry on TiO₂: Mechanisms behind the surface chemistry. *Surface Science*, Issue 603, pp. 1605-1612.

Zapata, A. y otros, 2010. Decontamination of industrial wastewater containing pesticides by combining large-scale homogeneous solar photocatalysis and biological treatment. *Chemical Engineering Journal*, 160(2), pp. 447-456.

10. ANEXOS

Anexo 1. Caracterización de materiales modificados con polioxometalatos

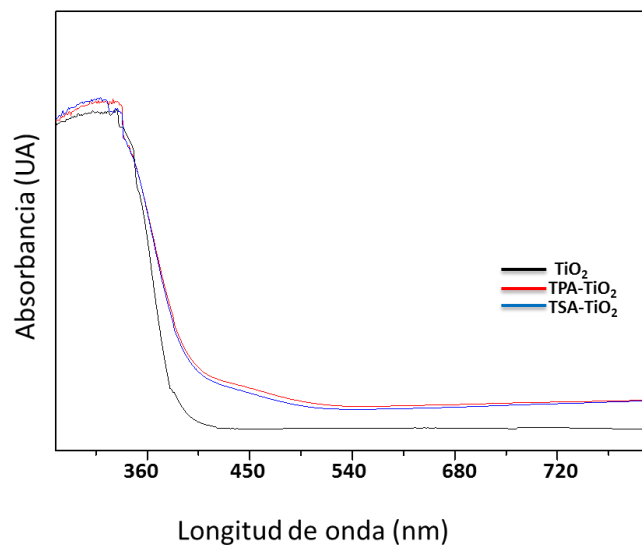
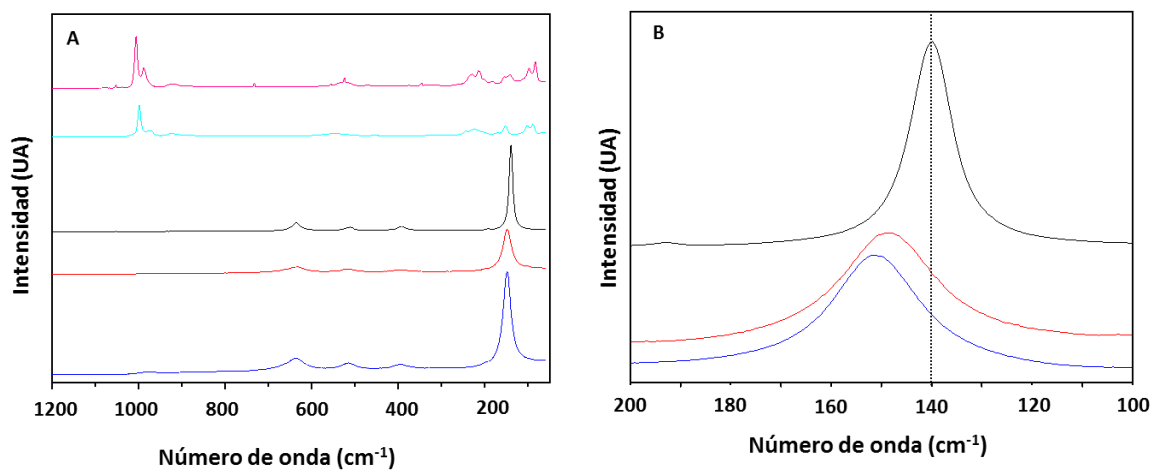


Figura 15. Caracterización DRS



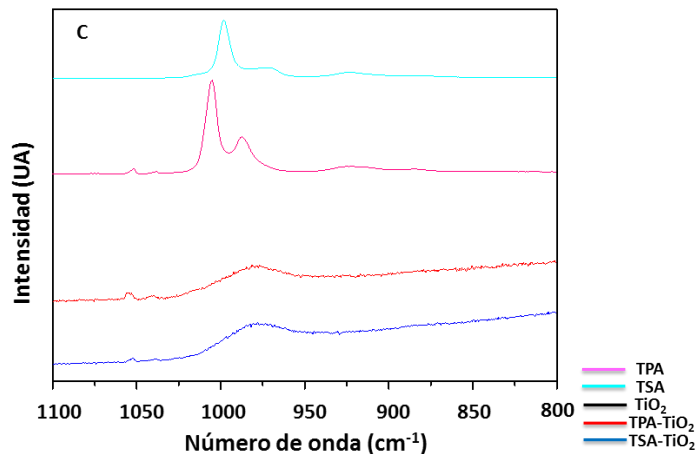


Figura 16. Caracterización por espectroscopía Raman

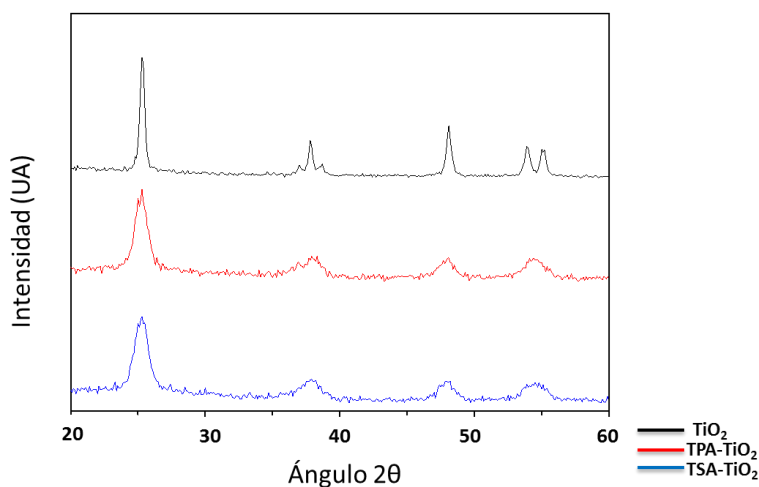


Figura 17. Caracterización XRD

Anexo 2. Preparación curva de McFarland

Fundamento:

El patrón o la escala de McFarland consiste en una serie de tubos herméticamente cerrados, previamente calibrados y con una densidad óptica diferente originada por la aparición de un precipitado de sulfato de bario (BaSO_4) resultante de la reacción entre el cloruro de bario (BaCl_2) al 1,175% (0,048 M) y el ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 1% (0,36N). Esta turbidez puede interpretarse ópticamente o por métodos espectrofotométricos y cada una de ellas se corresponde a una concentración conocida de bacterias/mL. Para cada cepa bacteriana hay que establecer la equivalencia entre la turbidez de cada tubo y la masa o la concentración de bacterias que genera una turbidez similar.

Conservación: El estándar de McFarland puede ser almacenado hasta por 6 meses en la oscuridad y a temperatura ambiente entre 22° a 25°C. Sin embargo, se recomienda almacenarse a ser posibles en refrigeración.

Cuidados: Descartar después de 6 meses o antes si su volumen es menor. Antes de cada uso, debe agitarse muy bien usando un shaker, hasta que el precipitado blanco de sulfato de bario se haya disuelto en todo el medio. Para asegurar la densidad del estándar de McFarland así preparado puede ser chequeado usando un espectrofotómetro con una celda de cuarzo de 1-cm; para elestándar 0,5 de McFarland, la absorbancia a una longitud de onda de 620 nm puede estar entre 0,08 a 0,1. Alternativamente, el aseguramiento del estándar de McFarland puede ser verificado por ajuste de una suspensión de una cepa control (por ejemplo, E. coli ATCC 25922) a la misma turbidez, preparando diluciones seriadas 1:10, y realizando el respectivo recuento en placa. La suspensión así ajustada puede tener un conteo de $1,5 \times 10^8$ UFC/ml.

Preparación:

Se adicionan cantidades crecientes (o decrecientes según corresponda) de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ al 1,175% (p/v) en H_2SO_4 al 1% (v/v) de acuerdo a la siguiente tabla para obtener la equivalencia deseada:

Tabla 11. Preparación de curva de McFarland

Escala de McFarland	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.048M)	H_2SO_4 (0.36N)	ml final	[] celular aproximada ($\times 10^8$)
0,5	0,05	9,95	10,0	1,5
1	0,1	9,9	10,0	3
2	0,2	9,8	10,0	6
3	0,3	9,7	10,0	9
4	0,4	9,6	10,0	12
5	0,5	9,5	10,0	15
6	0,6	9,4	10,0	18
7	0,7	9,3	10,0	21
8	0,8	9,2	10,0	24
9	0,9	9,1	10,0	27
10	1,0	9,0	10,0	30

Anexo 3. Análisis de Varianza (ANOVA)

Anexo 3-A: ANOVA para experimentos de fotodegradación de Carbofuran utilizando TiO₂-TPA y Degussa P25

Tabla 12. ANOVA para experimentos con TiO₂-TPA (180 minutos de tratamiento)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración de Catalizador	35,4061	1	35,4061	11,95	0,0407
B:Potencia de Irradiación	78,814	1	78,814	26,6	0,0141
AB	4,78951	1	4,78951	1,62	0,2932
bloques	128,561	1	128,561	43,39	0,0071
Error total	8,88804	3	2,96268		
Total (corr.)	256,458	7			

R-cuadrada = 96,5343 porciento

Tabla 13. ANOVA para experimentos con Degussa P25 (90 minutos de tratamiento)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración de Catalizador	204,626	1	204,626	42,22	0,0074
B:Potencia de Irradiación	254,928	1	254,928	52,6	0,0054
AB	81,7921	1	81,7921	16,88	0,0261
bloques	91,9368	1	91,9368	18,97	0,0224
Error total	14,5387	3	4,84623		
Total (corr.)	647,822	7			

R-cuadrada = 97,7558 porciento

Anexo 3-B: ANOVA para comparación de muestras entre concentraciones de 0,25 g.L⁻¹ y 1,0 g.L⁻¹

Tabla 14. Resumen estadístico para la comparación de muestras

	0,25 g.L ⁻¹	1,0 g.L ⁻¹
Recuento	4	4
Promedio	75,85	82,2175
Desviación Estándar	8,86857	3,85107
Coefficiente de Variación	11,69%	4,68%
Mínimo	66,09	79,53
Máximo	84,13	87,86
Rango	18,04	8,33
Sesgo Estandarizado	-0,158825	1,42061
Curtosis Estandarizada	-1,87462	1,23163

De lo observado en la Tabla 14, son de particular interés el sesgo estandarizado y la curtosis estandarizada, los cuales pueden usarse para comparar si las muestras provienen de distribuciones normales. Valores de estos estadísticos fuera del rango de -2 a +2 indican desviaciones significativas de la normalidad, lo que tendería a invalidar las pruebas que comparan las desviaciones estándar. En este caso, ambos valores de sesgo estandarizado se encuentran dentro del rango esperado, al igual que ambas curtosis estandarizadas.

La Comparación de Desviaciones Estándar se muestra en la Tabla 15:

Tabla 15. Comparación de Desviaciones Estándar para 0,25 g.L⁻¹ y 1 g.L⁻¹ de TiO₂-TPA

	0,25	1
Desviación Estándar	8,86857	3,85107
Varianza	78,6515	14,8308
GI	3	3

Los resultados arrojados por Statgraphics para la comparación de las Desviaciones Estándar se muestran a continuación:

Tabla 16. Análisis estadístico de comparación de muestras: Comparación de Desviaciones Estándar

Intervalos de confianza del 95,0%	Prueba-F para comparar Desviaciones Estándar
Desviación Estándar de 0,25 g.L⁻¹: [5,02397, 33,067]	Hipótesis Nula: sigma1 = sigma2 Hipótesis Alt.: sigma1 <> sigma2 F = 5,30327 valor-P = 0,204032
Desviación Estándar de 1,0 g.L⁻¹: [2,1816, 14,359]	
Razones de Varianzas: [0,343494, 81,8781]	

El intervalo de confianza para la razón de varianzas se extiende desde 0,343494 hasta 81,8781. Puesto que el intervalo contiene el valor de 1, se determinó que no hay diferencia estadísticamente significativa entre las desviaciones estándar de las dos muestras con un nivel de confianza del 95,0%.

La prueba-F se construyó para determinar si el cociente de las desviaciones estándar es igual a 1,0 versus la hipótesis alternativa de que el cociente no es igual a 1,0. Puesto que el valor-P calculado no es menor que 0,05, no se puede rechazar

la hipótesis nula y por lo tanto se confirma que no hay diferencia estadísticamente significativa entre las desviaciones estándar de las dos muestras.

Los resultados para la comparación de las medias de las muestras se pueden observar en la Tabla 17:

Tabla 17. Análisis estadístico de comparación de muestras: Comparación de Medias	
Intervalos de confianza del 95,0%	Prueba t para comparar medias
Media de 0,25 g.L⁻¹: 75,85 +/- 14,1119 [61,7381, 89,9619]	Hipótesis nula: media1 = media2
Media de 1,0 g.L⁻¹: 82,2175 +/- 6,12792 [76,0896, 88,3454]	Hipótesis Alt.: media1 <> media2
	suponiendo varianzas iguales: t = -1,31715
	valor-P = 0,235854
Intervalo de confianza para la diferencia de medias suponiendo varianzas iguales: -6,3675 +/- 11,8292 [-18,1967, 5,46166]	No se rechaza la hipótesis nula para alfa = 0,05.

El intervalo de confianza para la diferencia entre las medias se extiende desde -18,1967 hasta 5,46166. Puesto que el intervalo contiene el valor de 0, no hay diferencia significativa entre las medias de las dos muestras de datos, con un nivel de confianza del 95,0%.

La prueba t se construyó para evaluar hipótesis específicas acerca de la diferencia entre las medias de las dos muestras. Puesto que el valor-P calculado no es menor que 0,05, no se puede rechazar la hipótesis nula y por lo tanto se confirma que no hay diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las dos muestras.

Estos resultados asumen que las varianzas de las dos muestras son iguales. En este caso, esa suposición parece razonable, con base en los resultados de la prueba-F para comparar las desviaciones estándar.